

**Untersuchungen zu Synthese
und dualen Precursorverhalten von
P-Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten
2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexen**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Udo Schiemann

aus Springe

1. Referent: Prof. (apl.) Dr. Streubel

2. Referent: Prof. Dr. W.-W. du Mont

Mündliche Prüfung (Disputation): 20. April 2001

"So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig. Man muss sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das Mögliche getan hat."

Johann Wolfgang von Goethe, "Italienreise" (1787)

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät vorab veröffentlicht:

Publikationen

1. R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, S. Priemer, U. Rohde, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1998**, 124/125, 93-102: „Advances in 2*H*-Azaphosphirene Complex Chemistry“.
2. U. Rohde, H. Wilkens, R. Streubel, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1998**, 124/125, 545-548: „Synthesis of 1*H*-diphosphirene, Phosphorus-Carbon Cage and 2,3-Dihydro-1,2,3-triphosphete Complexes“.
3. R. Streubel, A. Ostrowski, S. Priemer, U. Rohde, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 257-261: „Syntheses and Spectroscopic Data of *para* Phenyl-substituted 2*H*-Azaphosphirene Tungsten Complexes“.
4. R. Streubel, U. Rohde, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2005-2012: „Phosphorus-bridged Dinuclear Tungsten Amino(aryl)carbene Complexes - New Precursors for 2*H*-Azaphosphirene Tungsten Complexes bearing a σ -P-bonded Cp* Group“.
5. U. Rohde, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 158-160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 37, 218-220: „Bildung und Struktur des ersten 7-Aza-1-phosphanorbonadien-Komplexes.“
6. R. Streubel, H. Wilkens, U. Rohde, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1567-1579: „Chemistry of 2*H*-Azaphosphirene Complexes, Syntheses, Structures, and Reactions of *C*-Methoxycarbonyl-Functionalized Small- and Medium-Sized *P*-Heterocycle Complexes“.
7. R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, 19, 475-481: „Intra- and Intermolecular [3+2] Cycloaddition Reactions of *P*-Cp*-Substituted Nitrilium Phosphane-Ylide Tungsten Complexes.“

8. U. Schiemann, R. Streubel, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1659-1660:
„Synthesis of complexes containing the novel 1,2,3-Azadiphosphole and 1,2,5-Azadiphosphole Ring Systems: Crystal and Molecular structure $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^4\text{-}(\text{}^t\text{BuCPN}^t\text{BuPC}^t\text{Bu}))]$ ”.
9. R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, Nr. 20, 3845: „New and facile entry to Nitrilium Phosphane-Ylide Complex Chemistry using 7-Phosphanorbornadiene Complexes.”

Tagungsbeiträge

- ✉ **GDCh – Jungchemikerforum „Workshop 2000“**, September 2000 in Hamburg, Vortrag und Posterbeitrag: „Von *Fischer*-Carbenkomplexen zu *N,P*-Heterocyclen-Metallkomplexen.“
- ✉ **IRIS IX** (*International Conference on Inorganic Ring Systems*), Juli 2000 in Saarbrücken, Posterbeitrag: „Synthesis of 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphete Complexes and 2*H*-1,2,3-Azaphosphirendiphosphole Complexes.“
- ✉ **ICCC34** (*International Conference on Coordination Chemistry*), Juli 2000 in Edinburgh (Schottland), Posterbeitrag: „Synthesis of the first 2*H*-1,2,3-Azadiphosphole Complexes using Trapping Reactions of Transient Nitrilium Phosphane-Ylide Complexes by Phosphaalkynes.“
- ✉ **37th-IUPAC / 27th-GDCh-General Meeting**; August 1999 in Berlin, Posterbeitrag: „Synthesis and structure of the 7-Aza-1-phosphanorbornadien-Tungsten“
- ✉ **5th RSC-GDCh International Conference: Inorganic Chemistry**; Juli 1999 in Brighton (England), Posterbeitrag: „Complexes with Methylcarboxylate-functionalized Polycyclic *P*-Heterophospholes.“
- ✉ **GDCh – Jungchemikerforum „Workshop '98“**, Oktober 1998 in Bielefeld, Posterbeitrag: „Bildung und Struktur des ersten 7-Aza-1-phosphanorbornadien-Komplexes.“
- ✉ **ICOMC** (*International Conference on Organometallic Chemistry*), August 1998 in München, Posterbeitrag: „Dinuclear Metal Carbene Complexes with Bridging Organophosphorus Units - Syntheses, Structure and Rearrangements.“
- ✉ **IRIS VIII** (*International Conference on Inorganic Ring Systems*), August 1997 in Loughborough (England), Posterbeitrag: „Synthesis of 1*H*-Diphosphirene and 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphete Tungsten Complexes“.

Die vorliegende Arbeit entstand in dem Zeitraum von Mai 1996 bis Januar 2001 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter der Betreuung von Herrn Prof. (apl.) Dr. Rainer Streußel.

Danksagung

All denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein ausdrücklicher Dank.

Herrn Prof. Dr. *R. Streubel* danke ich für die interessante Themenstellung sowie für die zahlreichen Ratschläge, Anregungen und Diskussionen sowie die großzügig zur Verfügung gestellten Mittel, die diese Arbeit erst ermöglichten.

Herrn Prof. Dr. *W.-W. du Mont* danke ich für seine Förderung und sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. *P. G. Jones*, Herrn *F. Ruthe*, Herrn *A. Weinkauff*, Frau *C. Wismach* danke ich für die Anfertigung der Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. *H. M. Schiebel* und Herrn PD Dr. *D. Gudat* danke ich für Ihre Unterstützung bei analytischen Fragestellungen.

Herrn Prof. Dr. *J. F. Nixon* für die Möglichkeit und Unterstützung meines Forschungsaufenthaltes an der *University of Sussex*, Brighton.

Herrn *M. Lorms*, Herrn *C. Neumann*, Herrn *N. Hoffmann* für ihre stete Unterstützung, die weit über gute Labornachbarschaft hinaus geht.

Bei allen *ehemaligen* und *jetzigen* Mitarbeitern der Arbeitskreise du Mont / Streubel danke ich für das sehr gute Arbeitsklima, ihre klärenden Diskussionen in gemeinsamen Seminaren und Kaffeerunden.

Allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig danke ich für ihre Unterstützung und Tips rund um diese Promotion.

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

R	Organischer Rest	RT	Raumtemperatur
Ada / Ad	1-Adamantyl	Smp.	Schmelzpunkt
Ar	Aryl-	Zers.	Zersetzung
Bisyl-	Bis(trimethylsilyl)methyl-	d	chemische Verschiebung
Ph	Phenyl-	$^nJ(X,Y)$	Kopplungskonstante über n Bindungen der Kerne X und Y
Cp*	Pentamethylcyclopenta- dienyl-	ppm	parts per million
Me	Methyl-	Hz	Hertz
Et	Ethyl-	s	Singulett
ⁱ Pr	Isopropyl-	d	Dublett
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl-	t	Triplett
pip	1-Piperidino	pt	pseudo Triplett
Mes*	Supermesityl, 2,4,6-Tri(<i>tert</i> butyl)phenyl	sep	Septett
M	in chemischen Formeln: Metall; im experimentellen Teil: Molekülmasse	m _c	Multiplett (centered)
[M]	Metallpentacarbonyl-Rest	aromat.	aromatisch
[M ⁺]	Molekülradikalkation	MS	Massenspektrometrie
THF	Tetrahydrofuran	EI	Elektronenstoß-Ionisation
DMAD	Dimethylacetylen- dicarboxylat	CI	Chemische Ionisation
HMPT	Hexamethylphosphor- säuretriamid	HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
TCNE	Tetracyanoethylen	m/z	Masse-Ladungs-Quotient
		IR	Infrarot
		$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
		vs	very strong
		s	strong
g	Gramm	m	medium
mmol	Millimol	w	weak
mL	Milliliter	br	broad
cm	Zentimeter	sh	shoulder
pm	Pikometer	ber.	berechnet
d	Tag	gef.	gefunden
h	Stunde		
min	Minute		

Inhalt

<u>1</u>	<u>EINLEITUNG</u>	1
1.1	<u>2H-Azaphosphiren-Metallkomplexe</u>	2
1.2	<u>Ausgewählte Eigenschaften terminaler Phosphandiyl-Metallkomplexe</u>	5
1.3	<u>Eigenschaften von 1,3-Dipolen vom Nitrilium-Betain-Typ</u>	6
1.4	<u>Aufgabenstellung</u>	8
<u>2</u>	<u>DARSTELLUNG DER METALL-CARBENKOMPLEXE 2A-G</u> <u>UND DEREN UMSETZUNG ZU DEN 2H-AZAPHOSPHIREN-</u> <u>METALLKOMPLEXEN 6A-G</u>	9
2.1	<u>Kurze Einführung in die Carbenkomplexchemie</u>	9
2.2	<u>Darstellung der Amino(aryl)carben-Wolframkomplexe 2a-g</u>	10
2.3	<u>Untersuchungen zur Bildung der 2-Cp*-substituierten 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 6a-g</u>	11
2.4	<u>Diskussion NMR-spektroskopischer Daten der Komplexe 7a-g, 4b und 9a-g</u>	16
2.4.1	<u>Diskussion röntgenstrukturanalytischer Daten der Komplexe 10b,c, 9 und 6b</u>	18
<u>3</u>	<u>VERGLEICHENDE STUDIEN ZUR THERMOLYSE DER BISYL- UND CP*-</u> <u>SUBSTITUIERTEN 2H-AZAPHOSPHIREN-WOLFRAMKOMPLEXE 4A UND</u> <u>6A IN GEGENWART UNTERSCHIEDLICHER π-BINDUNGSSYSTEME</u>	25
3.1	<u>[3+2]-Cycloadditions-Reaktionen</u>	26
3.2	<u>Zweikomponentenreaktionen von 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplex 6a in</u> <u>Gegenwart von Alkinen</u>	29
3.2.1	<u>Thermolyse des 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexes 6a in Gegenwart von</u> <u>DMAD</u>	30
3.2.2	<u>Thermolyse des 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexes 6a in Gegenwart von</u> <u>Me₃Si-C\equivC-OEt</u>	32
3.3	<u>Dreikomponentenreaktion der 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a und 6a in</u> <u>Gegenwart von Nitrilen und DMAD</u>	33

3.3.1	<u>Dreikomponentenreaktionen des <i>P</i>-Cp*-2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexes 4b mit Benzonitril und DMAD</u>	34
3.3.2	<u>Diskussion der Molekülstruktur des 7-Aza-1-phosphanorbonadien-Komplexes 25</u>	37
3.3.3	<u>Vergleichende Untersuchung zu Dreikomponentenreaktionen der 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a und 6a mit 1-Piperidinonitril und DMAD</u>	39
3.4	<u>Zweikomponentenreaktionen des 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexes 6a mit Nitrilen</u>	43
3.4.1	<u>Zweikomponentenreaktionen des 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexes 6a in Toluol mit 1-Piperidinonitril und Ethylcyanoformiat</u>	44
3.4.2	<u>Diskussion der Molekülstruktur des 2<i>H</i>-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexes 38a</u>	48
3.4.3	<u>Diskussion der Molekülstruktur des Zweikernkomplexes 41</u>	50
3.5	<u>Ungewöhnliche „Dreikomponentenreaktionen“ - Folgereaktionen des Komplexes 40a</u>	52
3.5.1	<u>Thermolyse des Komplexes 40a in Gegenwart von 1-Piperidinonitril</u>	52
3.5.2	<u>Thermolyse des Komplexes 40a in Gegenwart von DMAD oder Propiolsäureethylester</u>	53
3.5.3	<u>Diskussion der Molekülstruktur des Käfigproduktes 43a</u>	56
3.6	<u>Zwei- und Dreikomponentenreaktionen der 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a und 6a mit Phosphaalkinen</u>	58
3.6.1	<u>Kurze Einführung in die Phosphaalkinchemie</u>	58
3.7	<u>Zweikomponentenreaktion der 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a,6a mit den Phosphaalkinen 49a,b</u>	62
3.7.1	<u>Zweikomponentenreaktionen des 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexes 4a mit dem Phosphaalkin 49b</u>	63
3.7.2	<u>Diskussion der Molekülstruktur des 4-(1-Adamantyl)-1,2-Dihydro-1,2,3-triphsphet-Wolframkomplexes 57b</u>	69
3.7.3	<u>Zweikomponentenreaktionen der 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexes 6a mit den Phosphaalkinen 49a und 49b</u>	71

3.7.4	Zweikomponentenreaktion der 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a, 6a mit $\text{P}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{SiMe}_3)^i\text{Pr}$ (48)	73
3.7.5	Diskussion der Molekülstrukturen der 1<i>H</i>-Diphosphiren-Wolframkomplexe 56, 72	78
3.8	Dreikomponentenreaktionen der 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexen 4a, 6a mit Phosphaalkinen	81
3.8.1	Kurze Einführung in die Heterodiphosphol-Chemie	81
3.8.2	Dreikomponentenreaktion der 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexes 4a mit Phosphaalkinen 49a,b $\text{P}\equiv\text{C}-\text{R}$	86
3.8.3	Dreikomponentenreaktion der 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a, 6a in Gegenwart von 1-Piperidinonitril und Bis(trimethylsilyl)methylen]-chlorphosphan (3)	92
3.9	Bildung des 1<i>H</i>-1,3,4-Triphosphol-Wolframkomplexes 99 durch selektive Ringerweiterung	98
4	ENTWICKLUNG EINER NEUEN ROUTE ZU HOCHREAKTIVEN NITRILIUMPHOSPHAN-YLID-WOLFRAMKOMPLEXEN	105
4.1	Erzeugung der Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe 37c,d durch thermische Zersetzung der 7-Phosphanorbonadien-Wolframkomplexe 103a,b in Gegenwart von 1-Piperidinonitril	106
4.2	Diskussion der Molekülstruktur des 2-Methyl-2<i>H</i>-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes 35c	113
5	ZUSAMMENFASSUNG	115
6	EXPERIMENTELLER TEIL	128
6.1	Allgemeine Hinweise	128
6.2	Arbeitstechniken	128
6.2.1	Meß- und Analysemethoden	129
6.2.2	Verwendete Chemikalien	130
6.2.3	Entsorgung	131

6.3	<u>Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der dinuclearen Wolframcarbenkomplexe 10a-g und 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 6a-g</u>	131
6.3.1	<u>Dinuclearen Wolframcarbenkomplexe 10a-g</u>	132
6.3.2	<u>3-Aryl-2<i>H</i>-azaphosphiren-Wolframkomplexe 6a-g</u>	134
6.4	<u>Zweikomponentenreaktionen des Komplexes 6a in Gegenwart von Alkinen</u>	138
6.5	<u>Dreikomponentenreaktionen des Komplexes 6a in Gegenwart von Nitrilen und Alkinen</u>	139
6.5.1	<u>Benzonitril</u>	139
6.5.2	<u>Piperidinonitril/Ethylcyanoformiat</u>	140
6.5.3	<u>Dreikomponentenreaktionen des Komplexes 6a in Gegenwart von 1-Piperidinonitril und DMAD</u>	142
6.6	<u>„Ungewöhnliche Dreikomponentenreaktionen“ – Folgeprodukte des intramolekularen Abfangproduktes 40a</u>	143
6.7	<u>Zwei- und Dreikomponentenreaktionen des Komplexes 6a in Gegenwart der Phosphaalkine 49a,b, 48 und des Chlormethylenphosphans 3</u>	145
6.7.1	<u>Zweikomponentenreaktion der 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a, 6a mit Aminophosphaalkin 48</u>	146
6.7.2	<u>Zweikomponentenreaktionen der 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a, 6a mit den Phosphaalkinen 49a,b</u>	147
6.7.3	<u>Dreikomponentenreaktion der 2<i>H</i>-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a, 6a mit $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$</u>	149
6.8	<u>Zwei- und Dreikomponentenreaktionen der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe 103a,b in Gegenwart von Nitrilen und Alkinen</u>	151
6.8.1	<u>Dreikomponentenreaktionen der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe 103a,b in Gegenwart von 1-Piperidinonitril und DMAD</u>	151
6.8.2	<u>Zweikomponentenreaktionen der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe 103a,b in Gegenwart von 1-Piperidinonitril</u>	152
7	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	154

ANHANG

1 Einleitung

Cyclopropen ist aufgrund der großen Winkelspannung (*Baeyer-Spannung*) eine der reaktivsten cyclischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die nur bei Temperaturen flüssigen Stickstoffs stabil ist ^[1] und bei Temperaturen über -80°C rasch polymerisiert. Eine Stabilisierung von Cyclopropen ist jedoch durch Derivatisierung ^[2] möglich.

Im Unterschied zu Cyclopropen sind bei ungesättigten Heterocyclen grundsätzlich mehrere Ringisomere denkbar, wobei die Benennung der Ringsysteme nach der *Hantzsch-Widman-Patterson* Nomenklatur ^[3] erfolgt, in der die gesättigte Position durch eine Zahl in Verbindung mit einem schräggestellten *H* angegeben wird. Während 1*H*-Azirene **I** nur als reaktive Zwischenstufen beschrieben sind, weisen 2*H*-Azirene **II** eine bemerkenswerte Stabilität auf und finden als Synthesebausteine in der Heterocyclensynthese ^[4] Anwendung (Abbildung 1).

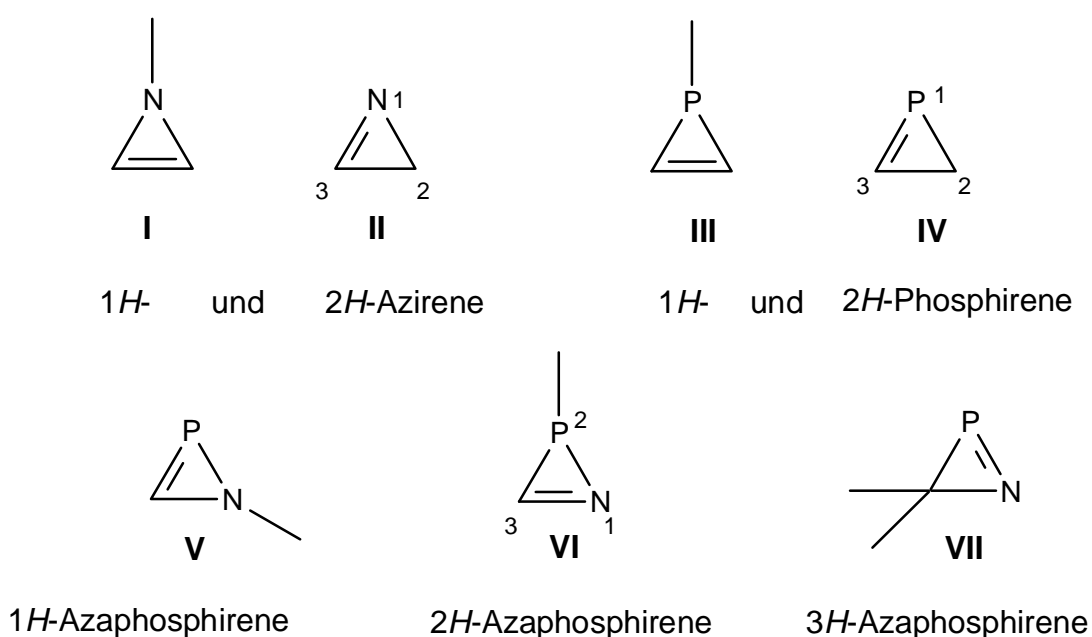


Abbildung 1: Ringisomere der Azirene (**I**, **II**), Phosphirene (**III**, **IV**) und Azaphosphirene (**V**, **VI**, **VII**).

Die Dreiringe, die anstelle des Stickstoffs das schwerere homologe Element Phosphor beinhalten, zeigen ein anderes Bild hinsichtlich der Stabilität ihrer Ringisomere. Hier sind die 1*H*-Phosphirene **III** verglichen mit den 2*H*-Phosphirenen **IV** die stabileren Derivate. Betrachtet man nun Dreiringe, die Stickstoff und Phosphor im Ringsystem tragen, so sind bislang die stabilen, unkomplexierten 1*H*-, 2*H*- oder 3*H*-Azaphosphirene **V**, **VI** bzw. **VII** nicht in der

Literatur beschrieben, sondern werden bislang nur als reaktive Zwischenstufen [5] [6] diskutiert. Als stabile Derivate von **VI** sind bislang nur die Übergangsmetall-komplexierten *2H*-Azaphosphirene **VIII** bekannt^[7] (Abbildung 2).

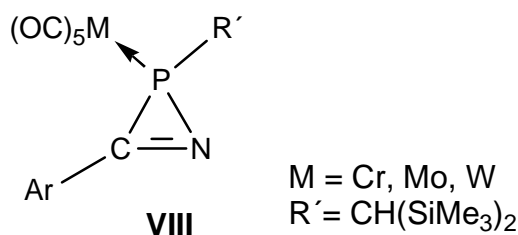
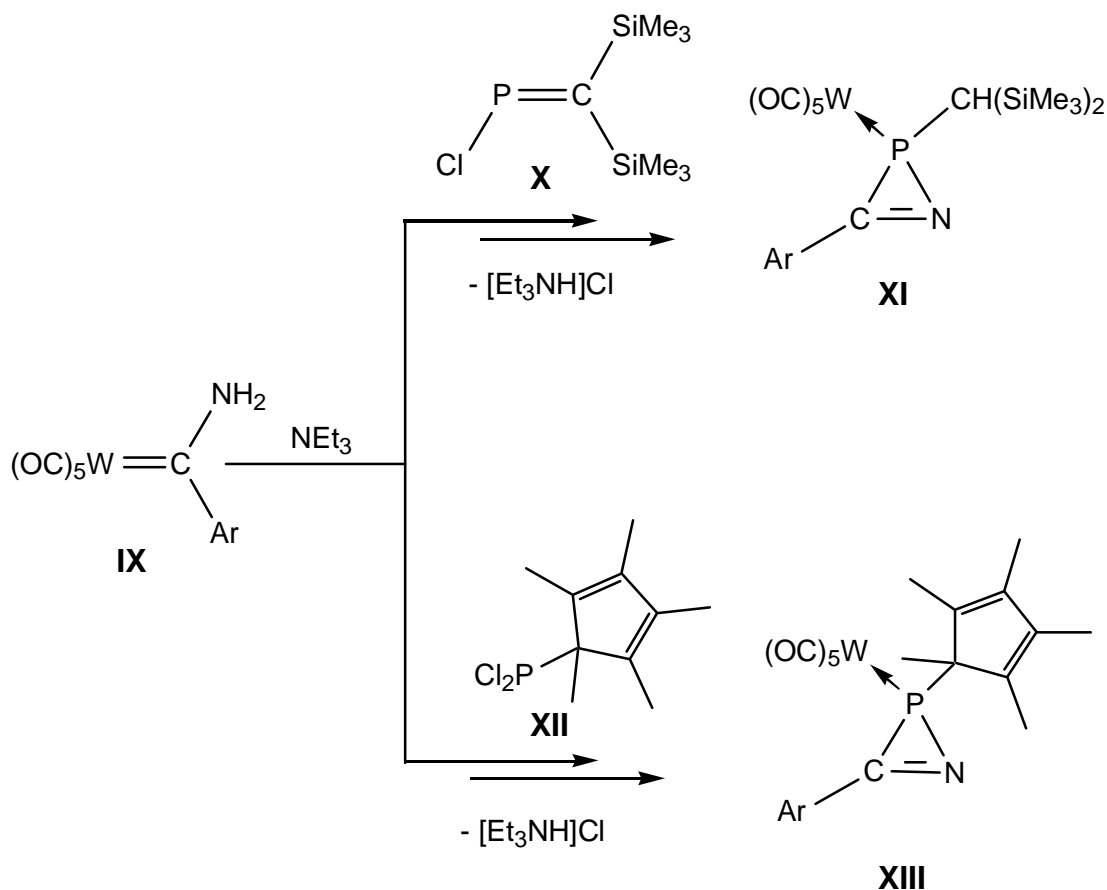


Abbildung 2: *2H*-Azaphosphiren-Metallkomplexe (**VIII**).

Da im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Derivate von **VIII** synthetisiert und in Folgeuntersuchen eingesetzt wurden, soll im folgenden auf die Synthesemethoden und auch die Eigenschaften solcher Komplexe kurz eingegangen werden.

1.1 *2H*-Azaphosphiren-Metallkomplexe

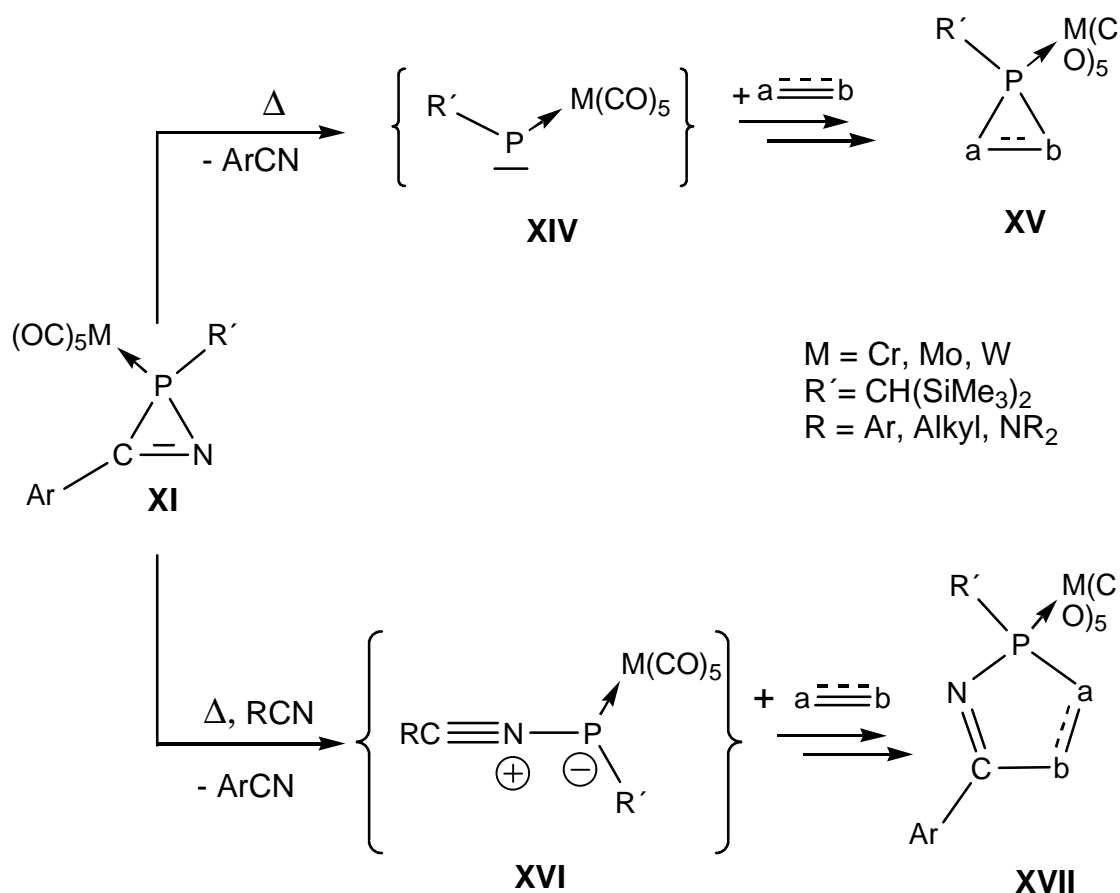
1994 wurde über die Synthese und Struktur von *2H*-Azaphosphiren-Metallkomplexen berichtet, wobei Wolframcarbenkomplexe **IX** (Schema 1) entweder mit [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan [8] **X** oder Pentamethylcyclopentadiyldichlorphosphan [9] **XII** mit Triethylamin als Hilfsbase umgesetzt wurden. Unter Bildung von Triethylammoniumchlorid kommt es in mehrstufigen Umlagerungsreaktionen zur Bildung der Zielverbindungen **XI** und **XIII**; diese sind nach Abtrennung des Triethylammoniumchlorides und Tieftemperatur-Säulenchromatographie in moderaten bis guten Ausbeuten als gelbe, amorphe Feststoffe erhältlich. Bei der Darstellung von **XI** wurden auch als Zwischenprodukte zweikernige Metallcarbenkomplexe isoliert [10] [11].



Schema 1: Darstellung von 3-Aryl-2H-azaphosphiren-Wolframcarbonyl-komplexen [12] [7] [13].

Generell ist bislang die Wahl des Metalls im Pentacarbonylmetallfragment auf die Elemente der 6. Gruppe (Cr [13], Mo [13], W [12] [7]) beschränkt. Die Substituenten am endocyclischen Kohlenstoffatom konnten hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften in größerem Umfang variiert werden [14]. So wurden z.B. Bis(trimethylsilyl)methyl-2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe mit elektronenziehenden Arylgruppen, wie z.B. der *para*-Trifluormethylphenylgruppe, aber auch mit elektronenschiebenden Arylgruppen, wie z.B. einer *para*-Anisylgruppe, dargestellt [14].

In den letzten Jahren sind die 2H-Azaphosphiren-Metallkomplexe vom Typ **VIII** hinsichtlich ihrer Ringöffnungsreaktionen Gegenstand intensiver Forschungen gewesen. Bislang konnten durch Thermolyse der 2H-Azaphosphiren-Metallkomplexe **VIII** in Lösung zwei verschiedene reaktive Zwischenstufen erzeugt und mit einer Vielzahl an Reagenzien abgefangen und als stabile Produkte (**XV**, **XVII**) isoliert und charakterisiert werden [15] [16] (Schema 2).



Schema 2: Ringöffnungsreaktionen von 2H-Azaphosphiren-Metallkomplexen in Lösung in Gegenwart von Abfangreagenzien [15] [16].

Besonders interessant ist hierbei, daß 2H-Azaphosphiren-Metallkomplexe **XI** einerseits als Precursor für intermediär erzeugte terminale Phosphandiyl-Wolframkomplexe **XIV** verwendet und durch Abfangreaktionen zahlreiche neue Heterocyclenkomplexe **XV** mit kleinen Ringen synthetisiert werden können [15]. Andererseits konnte gezeigt werden, daß der erste Reaktionsschritt eine heterolytische Spaltung der P-C-Dreiring-Bindung unter Ausbildung eines Nitrilium-Betain-artigen Metallcomplexes **XVI** (Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe) ist; dieses Intermediat kann mit Mehrfachbindungs-Systemen in 1,3-Cycloadditionen eingesetzt werden, wodurch Azaphosphol- oder Azaphospholen-artige Komplexe **XVII** gebildet werden [16] (Schema 2).

1.2 Ausgewählte Eigenschaften terminaler Phosphandiyl-Metallkomplexe

Da im Folgenden terminale Phosphandiyl-Metallkomplexe Gegenstand weiterer Diskussionen sein werden, soll hier der Kenntnisstand kurz referiert werden. Terminale Phosphandiyl-Metallkomplexe, wie z.B. solche vom Typ **XIV**, sind in der Literatur lange Zeit Gegenstand verschiedener, zum Teil kontroverser Diskussionen gewesen. Bislang konnten nur die nucleophilen Dicyclopentadienylmolybdän- und –wolframkomplexe **XVIII** [17] als stabile Vertreter dieser Spezies isoliert werden (Abbildung 3).

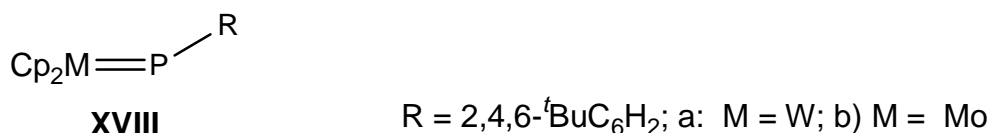


Abbildung 3: Stabile nucleophile terminale Phosphandiyl-Metallkomplexe **XVIII** [17].

Im Unterschied zu **XVIII** konnten die elektrophilen terminalen Phosphandiyl-Metallkomplexe von Typ **XIX** [18] [19] und **XX** [20] (Abbildung 4) bislang nicht isoliert, sondern nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden. So gelangen z.B. [2+1]-Cycloadditionen mit Alkinen oder Alkenen problemlos unter Bildung der korrespondierenden 1*H*-Phosphiren-[21] [18] und Phosphiran-Komplexe [22].

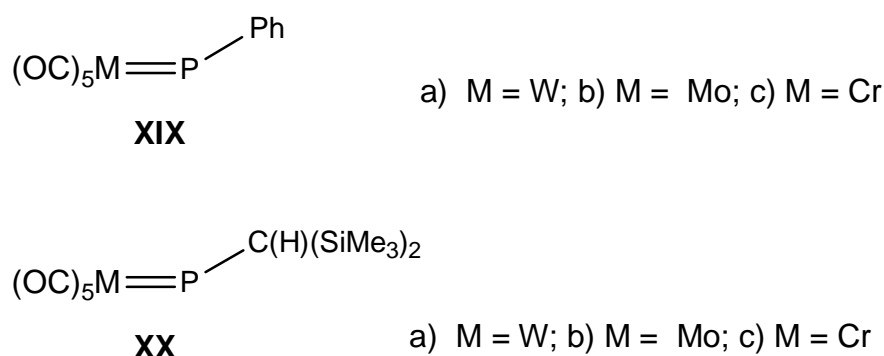


Abbildung 4: Durch Abfangreaktionen nachgewiesene elektrophile terminale Phosphandiyl-Metallkomplexe vom Typ **XIX** [18] und **XX** [15].

1.3 Eigenschaften von 1,3-Dipolen vom Nitrilium-Betain-Typ

Nach R. Huisgen ^[23] lassen sich die 1,3-Dipole vom Nitrilium-Betain-Typ in zwei Gruppen unterteilen, die nach ihrer Bindungssituation als Allyl- (z.B. Azide, Ozonderivate, Carbonylylide etc.) und als Propargyl-Allenyl-Typ bezeichnet werden. Zu dem letzteren gehören auch die Nitrilium-Betaine **XXI-XXVI** (eine Übersicht zeigt Abbildung 5). Diese lassen sich formal durch Addition eines „Elektronensextett-Teilchens“ an das freie Elektronenpaar des Nitril-Stickstoffes aufbauen.

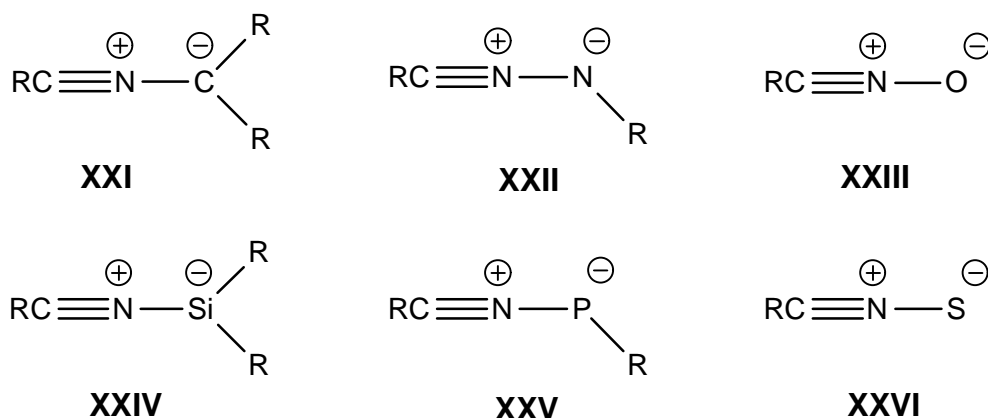
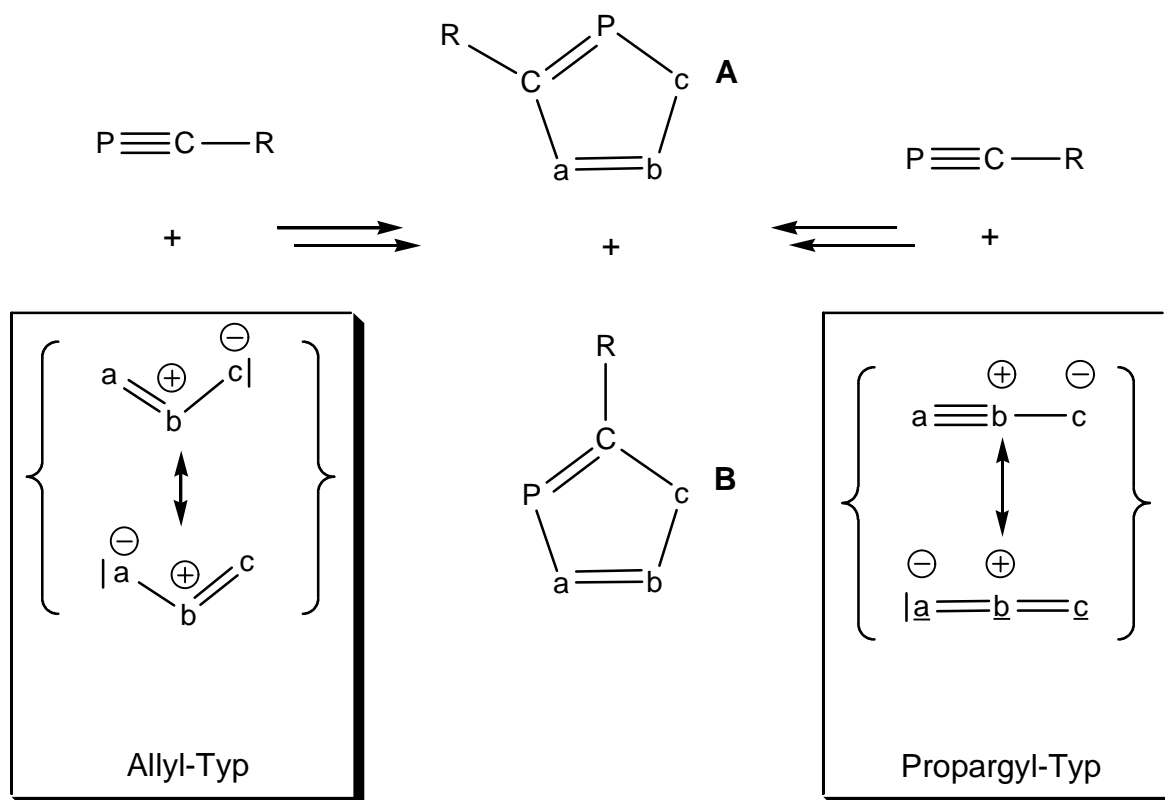


Abbildung 5: Nitrilium-Betaine (**XXI-XXVI**) mit zentralen Atomen der 14.-16. Gruppe sowie der 1.-2. Periode.

Während die Chemie der Nitriloxide (**XXIII**), -sulfide (**XXVI**), -imine (**XXII**) und -ylide (**XXV**) seit den 50er und 60er Jahren bekannt und gut untersucht ist, ja sogar stabile Nitrilylide ^[24] und -imine ^[25] synthetisiert werden konnten, sind Nitriliumsilan-Ylide (**XXIV**) und Nitriliumphosphan-Ylide (**XXV**) nicht bekannt. Die Synthese von Nitrilium-Betainen ($\text{R} = \text{CR}_2, \text{NR}, \text{O}, \text{S}$) erfolgt in vielen Fällen *in situ* aus heterocyclischen Vorstufen durch thermolytische bzw. photolytische Extrusion von thermodynamisch stabilen Molekülen wie Kohlendioxid oder Phosphorsäureestern. Die so generierten Nitrilium-Betaine können dann durch ein Dipolarophil abgefangen werden ^[26] ^[27]. Weitere Zugänge zu Nitrilium-Betainen sind die photolytische Ringöffnung gespannter Ringsysteme, wie z.B. der 2*H*-Azirene ^[28] oder die Addition von Carbenen an Nitrilderivate ^[29].

In den letzten zwei Dekaden war die Verwendung von solchen Nitrilium-Betainen in der Phosphor-Heterocyclenchemie von großem Interesse ^[30] (Schema 3), wobei die Regio-selektivität anhand der Lewis-Grenzstrukturen des Allyl- und des Propargyl-Typs ^[31] abgeleitet (Tabelle 1) und mit Hilfe des Konzepts grenzorbital-kontrollierter Reaktionen auch theoretisch beschrieben werden kann.



Schema 3: Unterschiedliche Nitrilium-Betain-Typen und ihre Reaktionsmöglichkeiten mit Phosphaalkinen.

Tabelle 1: Regioselektivität und Produktbildung in Cycloadditionen mit Phosphaalkinen in Abhängigkeit des Nitrilium-Betain-Typs (Abbildung 5) [30].

Propargyl-Typ				
1,3-Dipol	a	b	c	Hauptprodukt
Diazoalkane	N	N	CR ₂	A
Azide	N	N	NR	A
Nitrilimine	RC	N	NR	B
Nitriloxide	RC	N	O	B
Nitrilsulfide	RC	N	S	B
Nitrilylide	RC	N	CR ₂	A/B

Tabelle1: Regioselektivität und Produktbildung in Cycloadditionen mit Phosphaalkinen in Abhängigkeit des Nitrilium-Betain-Typs (vgl. Abbildung 5) [30] (Fortsetzung).

1,3-Dipol	Allyl-Typ			Hauptprodukt
	a	b	c	
Azomethinylide	R_2C	NR	CR_2	A
Azomethinimine	R_2C	NR	NR	A/B
Nitrone	R_2C	NR	O	A

1.4 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Untersuchungen zur Bildung Cp*-substituierter 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe durchgeführt und die intermediäre Bildung und Reaktivität *terminaler Phosphandiyl-Wolframkomplexe* bzw. *Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe* studiert werden.

Der indirekte Nachweis dieser reaktiven Zwischenstufen sollte durch Isolierung und Charakterisierung der Abfangprodukte erfolgen, wobei der Schwerpunkt dieser Untersuchung auf π -Systeme mit homo- und heteroatomaren Dreifachbindungen gelegt wurde.

Eine besonders wichtige Zielsetzung war, vergleichende Untersuchungen zum dualen Precursorverhalten von Pentadmethylcyclopentadienyl- und Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen, anzustellen und so das Synthesepotential beider 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe für die Heterocyclensynthese weiter zu entwickeln.

2 Darstellung der Metall-Carbenkomplexe 2a-g und deren Umsetzung zu den 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexen 6a-g

2.1 Kurze Einführung in die Carbenkomplexchemie

Carbene ^[32] ^[33] als Derivate des zweibindigen Kohlenstoffs sind weitverbreitete Synthesebausteine ^[34] in der Organischen Chemie. Als Elektronensextett-Teilchen gehören sie zu der Klasse der Elektronenmangelverbindungen und stellen im Normalfall kurzlebige Moleküle dar, die eine große Reaktivität aufweisen. In nicht-stabilisierter Form treten sie daher hauptsächlich in der Gasphase oder in Matrices auf. Carbene können jedoch durch elektronische Wechselwirkungen mit α, α' -ständigen π -Donorgruppen in den sogenannten "Arduengo-Carbenen" ^[35] ^[36] ^[37] oder durch Koordination an Übergangsmetalle Stabilisierungen erfahren (Abbildung 6).

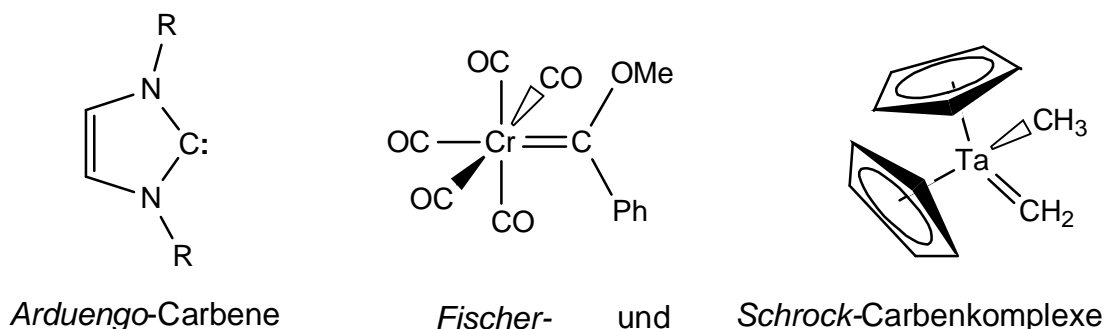


Abbildung 6: Vergleich von *Arduengo*-Carbenen ^[35] ^[36] ^[37] und Übergangsmetall-Carbenkomplexen des *Fischer*- ^[38] und *Schrock*-Typs ^[39].

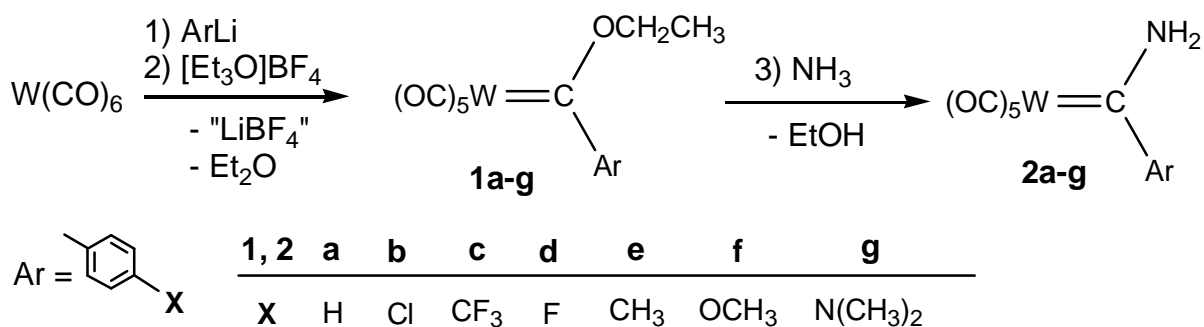
Es werden zwei Arten von Übergangsmetall-Carbenkomplexen unterschieden, die nach ihren Entdeckern entsprechend *Fischer*- ^[38] und *Schrock*-Carbenkomplexe ^[39] genannt werden (Abbildung 6). Die Carbenkomplexe des *Schrock*-Typs besitzen Metalle in höheren Oxidationsstufen sowie Carbenliganden mit organischen Substituenten ohne direkt gebundene Heteroatome. Das Carbenkohlenstoffatom in diesen Komplexen zeigt nukleophile Reaktivität.

Im folgenden wird näher auf Carbenkomplexe des *Fischer*-Typs eingegangen, da solche Verbindungen auch in der vorliegenden Arbeit synthetisiert und verwendet wurden. Die *Fischer*-Carbenkomplexe zeichnen sich durch heteroatomsubstituierte Carbenliganden aus. Ihr Metallzentrum liegt in niedrigen Oxidationsstufen vor und ist klassischerweise ein Metallen der 6. bis 8. Nebengruppe; Theoretische und experimentelle Arbeiten ^[40] zeigen, daß das Carbenkohlenstoffatom der *Fischer*-Carbenkomplexe ein elektrophiles Zentrum darstellt. Heutzutage sind für die meisten Metalle und für ein breites Spektrum von Liganden Carbenkomplexe bekannt ^[38] ^[39]. Die Substituenten am Carbenkohlenstoffatom sind Alkyl- oder Aryl-Gruppen und Gruppen mit elektronegativen Atomen wie O, N oder S.

Die Doppelbindung dieser Komplexe kann mit der Bindungssituation in Alkenen verglichen werden, wobei die Metall-Kohlenstoff-Bindung als ($d\pi$ - $p\pi$)-Doppelbindung angesehen werden kann. *E. O. Fischer* fand erste Hinweise auf die Doppelbindung zwischen dem Metall und Kohlenstoffatom durch Röntgenstrukturanalysen ^[41]; diese wurden auch durch theoretische Untersuchungen ^[42] bestätigt.

2.2 Darstellung der Amino(aryl)carben-Wolframkomplexe 2a-g

Entsprechend der Zielsetzung, neue *P*-Pentamethylcyclopentadienyl-substituierte (im folgenden Cp*) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe zu synthetisieren, wurden die hierzu benötigten Wolframcarbenkomplexe gemäß den etablierten Syntheserouten dargestellt ^[43]. Die erste Synthese solcher Komplexe gelang **1964** *E. O. Fischer und A. Maasböl* ^[44] durch die Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit Aryllithium-Verbindungen und anschließende Alkylierung mit Triethyloxoniumtetrafluorborat ^[45]. Die gebräuchlichste Darstellungsrouten für die entsprechenden {[Amino(aryl)carben]pentacarbonylwolfram(0)}-Komplexe ^[46] **2** ist die Umsetzung der {[Ethoxy(aryl)carben]pentacarbonylwolfram(0)}-Komplexe **1a** ^[38] und **1b-g** mit Ammoniak (Schema 4).

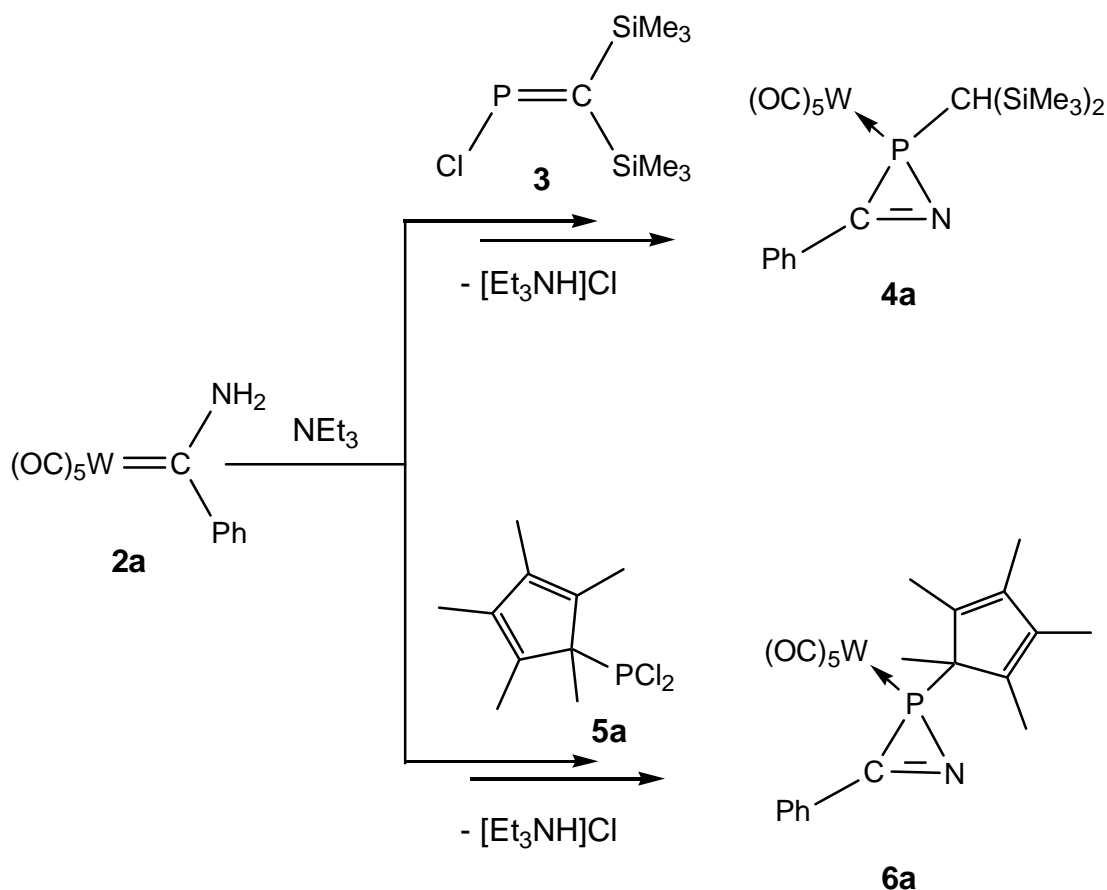


Schema 4: Darstellung der {[Amino(aryl)carben]pentacarbonyl-wolfram(0)}-Komplexe **2a-g**.

2.3 Untersuchungen zur Bildung der 2-Cp*-substituierten 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 6a-g

Aufgrund der Verwendbarkeit von 2H-Azaphosphiren-Metallkomplexen zur Darstellung von drei-, vier- und fünfgliedrigen Heterocyclen war unser Interesse geweckt, die Darstellung modifizierter 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe näher zu untersuchen.

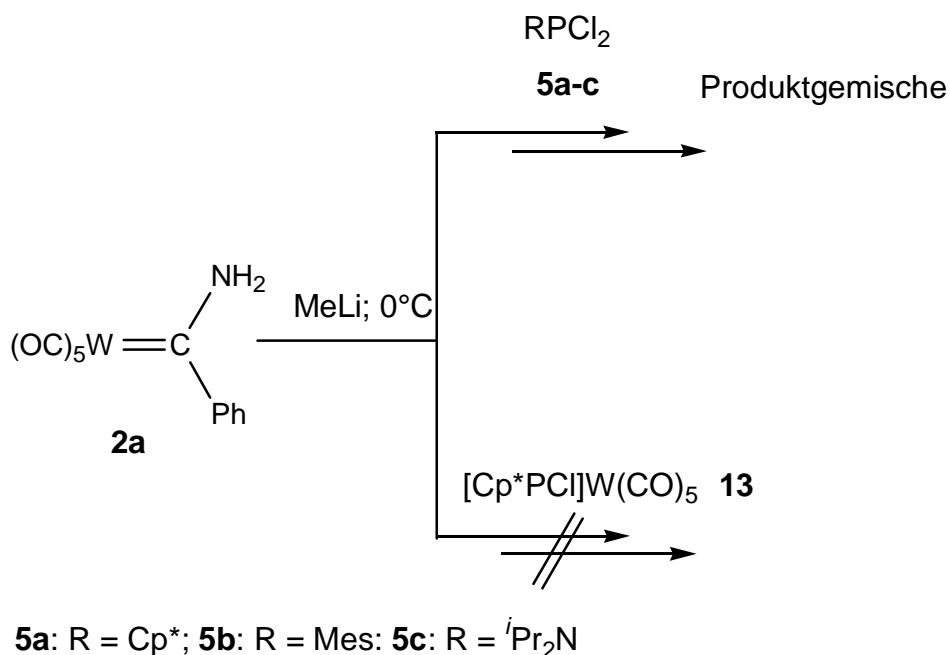
Wie bereits ältere Untersuchungen der Jahre 1994-1996 zum Problem der 2H-Azaphosphiren-Ringbildung ^[13] ergeben hatten, handelt es sich um eine mehrstufige Reaktion. Dies gilt sowohl für die Bildung des 2-Bisyl-2H-azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** durch Reaktion des Amino(phenyl)carbenkomplexes **2a** mit [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan **3** ^[8] unter Einwirkung der Base Triethylamin (Schema 5) und für die des 2-Cp*-substituierten 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a**, der durch Reaktion von **2a** mit Pentamethylcyclopentadienyldichlorphosphan **5a** ^[9] und Triethylamin erhalten wurde.



Schema 5: Darstellung der 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe (**4a**, **6a**).

Da weder das Entstehen noch die Rolle der als Nebenprodukt gebildeten zweikernigen Carbenkomplexe, die über eine RP-Brücke verfügen, geklärt werden konnte, wurde hier versucht, dem weiter nachzugehen.

Wie bereits ältere Untersuchungen gezeigt hatten ^[7], ist die Auswahl geeigneter Organyldichlorphosphane zur Darstellung von 2*H*-Azaphosphiren-Komplexen problematisch, da in vielen Fällen Produktgemische erhalten wurden und/oder die Zielverbindungen nicht stabil waren. Dennoch wurde hier versucht, durch Reaktion des mono-lithierten Derivats des Amino(phenyl)carben-Wolframkomplexes **2a** mit den Dichlorphosphanen Cp*PCl₂ **5a**, MesPCl₂ **5b**, *i*Pr₂NPCl₂ **5c** zum Erfolg zu kommen (Schema 6).



Schema 6: Versuchte Kondensationsreaktion von Komplex **2a** mit Methyllithium und Organyldichlorphosphanen **5a-c**.

Die Reaktionsprodukte **10a** und **6a** (siehe Schema 7), die bei der Umsetzung des Cp*-Dichlorphosphans **5a** gebildet wurden, konnten durch Zugabe einer authentischen Probe nachgewiesen werden; andere Produkte konnten indes nicht identifiziert werden. Im Fall der Umsetzung von Komplex **2a** mit **5b,c** konnte keines der Reaktionsprodukte vollständig charakterisiert werden.

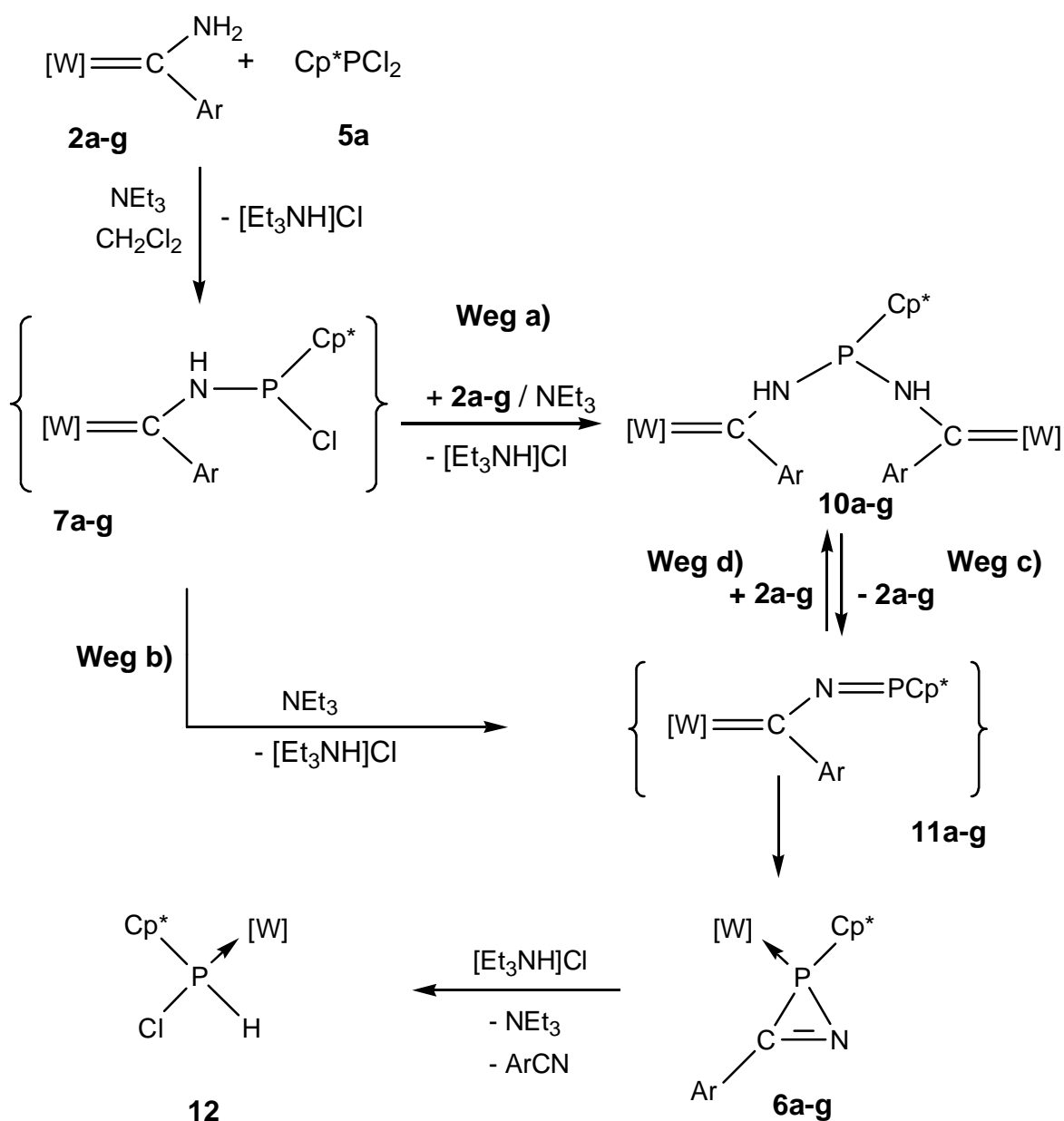
Aufgrund der geringen Selektivität dieser Reaktionen wurde versucht, die Folgereaktionen des vermutlich zuerst gebildeten Monokondensationszwischenproduktes durch die Verwendung von metallkomplexierten Organyldichlorphosphanen ^[47] zu unterdrücken. Die beispielhaft mit dem Komplex $[(Cp^*PCl_2)W(CO)_5]$ **13** ^[48] und dem monolithierten Komplex **2a** durchgeführte Umsetzung führte jedoch nicht zum Erfolg, da keine Reaktion zu beobachten war (Schema 6).

Weitere ^{31}P -NMR-Untersuchungen der 2-Cp*-2H-Azaphosphiren-Wolframkomplex-Bildungsreaktion zeigt, daß die ersten zwei Reaktionsschritte sehr schnell erfolgen müssen, da weder der spektroskopische Nachweis der *mono*-Kondensationsprodukte **7** noch der Komplexe **11** gelang, d.h. spektroskopisch kann nicht über das Vorliegen der Wege **a** oder **b+d** für die Bildung der Komplexe **10** entschieden werden (Schema 7).

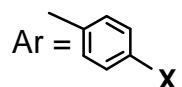
Versuche zur Reaktionsoptimierung zeigten, daß starke Ausbeuteschwankungen der 2-Cp*-2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe (**6**) mit einem schwankenden Produktanteil der Verbindung $\{[\text{Cp}^*\text{P}(\text{H})\text{Cl}]\text{W}(\text{CO})_5\}$ (**12**) einhergingen. Gezielte Umsetzungen des 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** mit Triethylammoniumchlorid zeigten, daß der Komplex **12** durch Abbau des Wolframkomplexes **6a** entstand. Durch frühzeitige Filtration der Reaktionslösung (Celite) zur Abtrennung von Triethylammoniumchlorid und gezielte Temperatursteuerung konnte diese Folgereaktion nahezu unterdrückt werden.

So wurde z.B. bei der Verwendung des Amino(phenyl)carben-Wolframkomplexes **2a** die besten Ausbeuten erreicht, wenn die Reaktionstemperatur zwischen 0°C und 18°C lag. Die Reaktionsdauer wurde für jede Reaktion individuell durch ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle bestimmt, wobei der optimale Zeitpunkt zum Abbruch zwischen 12 und 48 Stunden lag.

Mittels Tieftemperatur-Säulenchromatographie konnten die Verbindungen **10a-g** aus den Reaktionsgemischen separiert und anschließend charakterisiert werden. Für die Verbindungen **10b,c** konnte die Konstitution röntgenstrukturanalytisch bestätigt werden. Durch die gezielte Umsetzung reiner Cp*-verbrückter Carbenkomplexe **10a-g** mit unterschiedlichen Basen sollte versucht werden, weitere Einblicke in den Reaktionsverlauf und die Ringbildung der 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe zu erhalten.



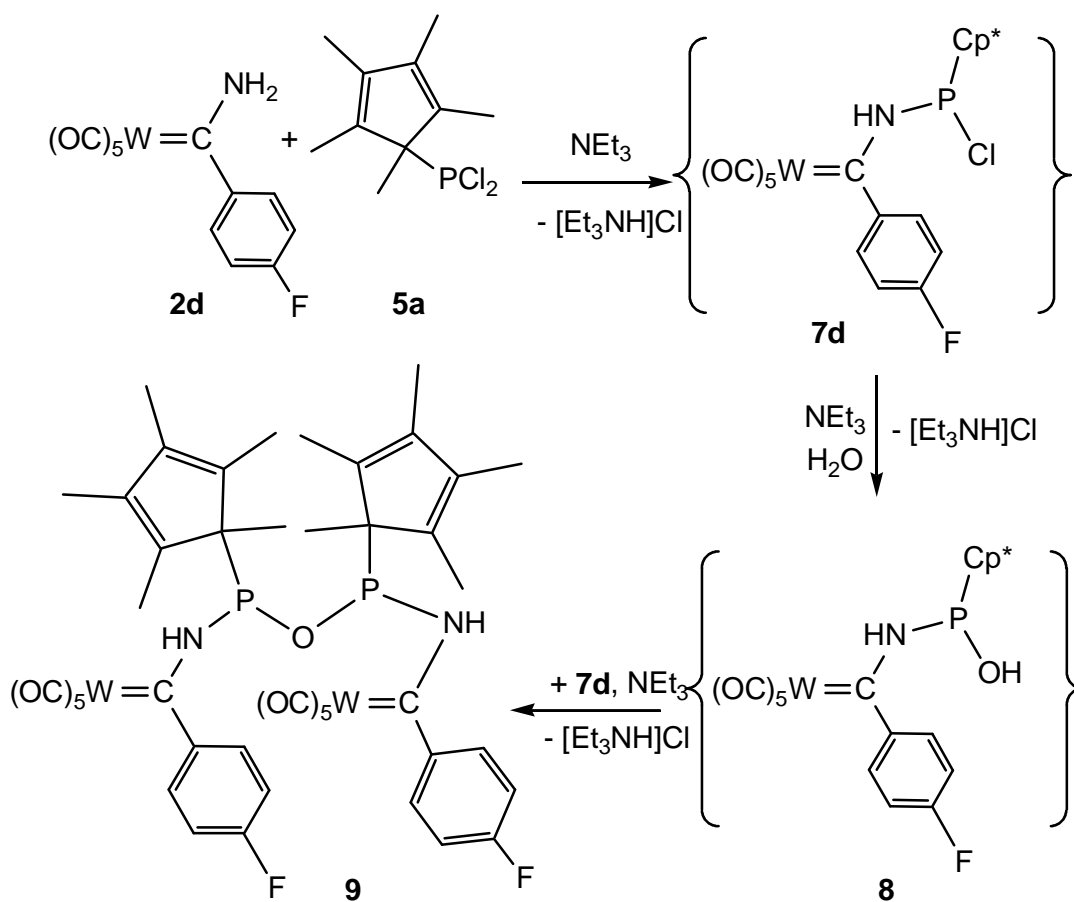
[W] = W(CO)₅

	2, 6, 7, 10, 11	a	b	c	d	e	f	g
Ar = 	X	H	Cl	CF ₃	F	CH ₃	OCH ₃	N(CH ₃) ₂

Schema 7: Vorschlag zur Bildung und Reaktion der 2-Cp*-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **6a-g**.

Im folgenden wurde untersucht, ob die Verbindung **10a** unter gleichen Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Basenkonzentration und Temperatur), wie sie bei der Darstellung des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** eingestellt wurden, zu den entsprechenden 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen umlagert. Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zeigte, daß der Wolframcarbenkomplex **10a** glatt in den 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **6a** unter Eliminierung des Aminocarbenwolframkomplexes **2a** umlagert. Das bei der Umlagerung vermutlich auftretende Metallaphosphabutadien-Derivat **11** konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Das gleiche Resultat konnte durch die Verwendung von Methyllithium als Base erzielt werden.

Im Fall der Umsetzung des Amino(*p*-fluorophenyl)carben-Wolframkomplexes **2d** mit Cp^*PCl_2 (**5a**) und Triethylamin bildete sich überraschenderweise der sauerstoff-verbrückte dinucleare Komplex **9**. Dieser kann formal als Folgeprodukt eines primär gebildeten NP-Knüpfungsproduktes **7d** angesehen werden, welches durch Hydrolyse der Chlorfunktion in das Hydroxylphosphan-Derivat **8** und nachfolgende Kondensation mit dem Komplex **7d** in das Endprodukt **9** umgewandelt wurde (Schema 8).



Schema 8: Bildung des Sauerstoff-verbrückten dinuclearen Komplexes **9**.

2.4 Diskussion NMR-spektroskopischer Daten der Komplexe 7a-g, 4b und 9a-g

Neben den anderen analytischen Daten belegen vor allen die ^{13}C -NMR-Daten die Konstitution der Zweikernkomplexe **7a-g** (Tabelle 2). Als signifikante Struktureinheit sind vor allem der Carbenligand ($\text{W}=\text{CR}_2$) und damit die Carben-Kohlenstoffatome zu erkennen, deren Resonanzlagen nur geringfügig variieren. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß die ^{31}P , ^{13}C -Kopplungskonstanten der Carbenkohlenstoffatome sehr klein sind, da in allen Fällen das Resonanzsignal als Singulett erscheint. Entsprechende Kopplungen der Aryl- C^1 -Kohlenstoffatome liegen bei ca. 10 Hz und zeigen keine signifikante Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der Arylgruppen.

Tabelle 2: Ausgewählte NMR-Daten der *para*-substituierten Phenyl Carbenkomplexe **10a-g** und **9**.

Nr.	X		$\delta^{31}\text{P}$	J_{PC}	$\delta^{13}\text{C}$ ($\text{M}=\text{CR}_2$)	$\delta^{13}\text{C}$ Ar-C1 [a]	J_{PC}
10a	H	[7]	63.0	s	287.1	152.9	10.0
10c	CF_3		63.1	s	285.4	155.5	9.7
10b	Cl		61.9	s	285.9	150.9	9.7
10d	F		62.1	s	286.3	149.0	9.7
10e	CH_3		63.0	s	288.1	150.3	9.7
10f	OCH_3		62.5	s	282.4	151.0	9.7
10g	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$		64.7[b]	[c]	[c]	[c]	[c]
9	F		130.0	s	283.7	149.3	[c]

[a] CDCl_3 bei Raumtemperatur, δ in [ppm], J in [Hz]; [b] Reaktionslösung; [c] nicht aufgelöst.

Vergleicht man die 2-Cp*-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **6a-g** mit dem 2-Bisyl-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **4a**, so zeigen die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten die gleichen Trends. Ausgewählte NMR-Daten von **6a-g** sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Resonanzen der Ringkohlenstoffatome zeigen generell einen Hochfeldshift und eine kleinere Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungskonstante.

Besonders bemerkenswert ist die Protonenresonanzlage des ^1H - C^1 -Methyl-Kohlenstoffatoms des Cp^* -Ringsystems in **6a-g**, sie ist stärker abgeschirmt als die ^1H - C^1 -Methyl-Resonanzlage in der Verbindung Cp^*PH_2 ($\delta = 1.10$) [49]. Auf diesen Effekt wurde bereits früher hingewiesen und auch eine Deutung hierfür angegeben [7].

Tabelle 3: Ausgewählte NMR-Parameter der 3-para-Phenyl-substituierten 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a** [7] und **6a-g**.

		$\delta\ ^{31}\text{P}$	$^1\text{J}_{\text{PW}}$	$\delta\ ^{13}\text{C}$	$^{\Sigma}\text{J}_{\text{PC}}$
		[ppm]	[Hz]	[ppm]	[Hz]
4a	H	-108.8	294.7	192.3	1.3
6a	H	-108.1	286.5	189.3	1.3
6b	Cl	-105.3	289.2	186.5	s
6c	CF_3	-102.5	289.6	188.3	s
6d	F	-105.9	289.0	188.1	s
6e	CH_3	-110.8	287.2	188.6	s
6f	OCH_3	-109.8	285.6	187.5	s
6g	[a] $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-117.5	285.1	[b]	[b]

[a] Reaktionslösung, **6a-f** in CDCl_3 ; [b] nicht bestimmt.

In den ^{31}P -NMR-Spektren von **6-g** ist die ^{31}P - ^{183}W -Kopplung nur aus Satelliten des ^{31}P -Hauptsignals zu entnehmen, wobei die relative Intensität durch die natürliche Häufigkeit des ^{183}W bedingt ist. Da Kopplungen zwischen Phosphor und Wolfram einen sehr großen Bereich von ca. 100-800 Hz umfassen können [50], sind $^1\text{J}(\text{P},\text{W})$ -Kopplungen der Wolframpentacarbonyl-Komplexe **6-g**, die in einem engen Bereich von 280-298 Hz liegen, eher im unteren Wertebereich anzusiedeln. Wie auch in vielen anderen Fällen gibt die Größe der Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante einen deutlichen Hinweis auf die Verbindungsclassen der Reaktionsprodukte, was insbesondere für die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle von unschätzbarem Wert ist.

Tabelle 4: Elementeigenschaften ausgewählter NMR-aktiver Kerne [50].

Element	NMR-aktive Kern	natürliche Häufigkeit	Kernspin
Phosphor	^{31}P	100 %	$\frac{1}{2}$
Wolfram	^{183}W	14,4 %	$\frac{1}{2}$
Kohlenstoff	^{13}C	1,1 %	$\frac{1}{2}$
Wasserstoff	^1H	99,9 %	$\frac{1}{2}$

Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen **6a-g** wird neben der kleinen P,C-Kopplung zum Dreiringkohlenstoffatom, der sogenannte *trans*-Effekt [50] beobachtet, wobei die P,C-Kopplungskonstante des *trans*-ständigen CO-Liganden einen größeren Betrag aufweist als des *cis*-ständigen.

2.4.1 Diskussion röntgenstrukturanalytischer Daten der Komplexe **10b,c**, **9** und **6b**

Im Fall von **6b** konnten geeignete Einkristalle aus Pentan erhalten werden, wohingegen bei **10b,c** nur die Kristallisation aus Dichlormethan mit Übersichtung von Pentan zum Erfolg führte. Die Einkristalle des Komplexes **9** wurden aus Dichlormethan erhalten. Alle Kristallisationen erfolgten im Kühlschrank bei -20°C . Ausgewählte Molekülstrukturdaten von **10b,c**, **9** und **6b** sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Schwingungsellipsoide der abgebildeten Molekülstrukturen geben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Die Verbindungen **10b,c** entsprechen bis auf die *para*-Substitution an den Phenylringen einer schon früher röntgenographisch untersuchten Verbindung [51]; da aber bei dieser Strukturlösung Probleme (hohe Restelektronendichte, möglicherweise Unordnung, ungenügender R-Wert) auftraten, kann die Verbindung nicht als Vergleich herangezogen werden. Als Vergleichsverbindung werden die Molekülstrukturen der Verbindung N,N'-Bis{amino[(2,4,6-trimethylphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)}bis(trimethylsilyl)-methylphosphan (**14**) [52] und {Pentacarbonyl[N-[bis(diisopropylamino)phosphanyl]amino(phenyl)carben]chrom(0)} (**15**) herangezogen [53].

Bei Vergleich der Strukturdaten der Verbindungen ist auffällig, daß die Carbenkohlenstoff-Wolframbindungen fast genauso lang sind wie die üblichen Werte für die Bindung in Amino(alkyl)carbenkomplexen ^[54]. Die methylsubstituierten Cyclopentadienyl-Ringe zeigen keine auffälligen Abweichungen von der erwarteten Geometrie, wobei die sp^2 -hybridisierten Ringatome eine planare Bindungsumgebung zeigen. Die Wolframatome der Pentacarbonyl-wolframfragmente zeigen eine typisch verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre.

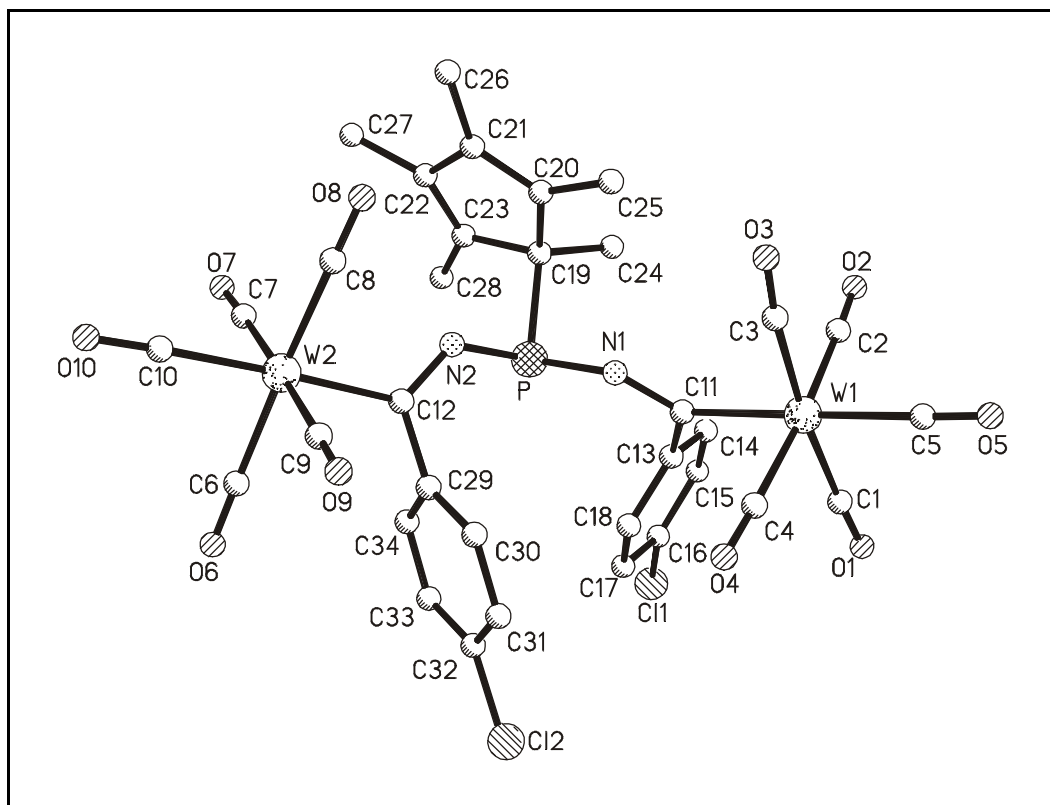


Abbildung 7: Molekülstruktur von Komplex **10b** (rohkost).

Die Daten der Röntgenstrukturanalysen der Cp*-verbrückten zweikernigen Carbenkomplexe **10b,c** zeigen im Vergleich zu Komplex **14** keine Große Abweichungen der Bindungslängen.

Die Winkel am Phosphoratom mit $95.59(9)^\circ$ in **14** (N1-P-N2) gegenüber $96.1(12)^\circ$ in **10b** bzw. $99.5(2)^\circ$ in **10c** stimmen nahezu überein. Die Aminostickstoffe besitzen nahezu trigonale-planare Bindungsumgebung (Winkelsumme: N(1) 360° und N(2) 359°). Die Bindungen zu den Arylsubstituenten sind mit $149.7(5)$ pm (C11-C13) und $149.0(6)$ pm (C12-C29) lang und zeigen gegenüber dem Standardwert (149.1 pm) und **15** ($149.8(4)$ pm) keinen signifikanten Unterschied.

Die Bindungssituation der Carbenkohlenstoffatome ist in allen Komplexen als perfekt planar anzusehen (mittlere Abweichung aus den Ebenen: (W1-C11-C13-N1) 0.67 pm bzw. (W2-C12-C29-N1) 0.96 pm).

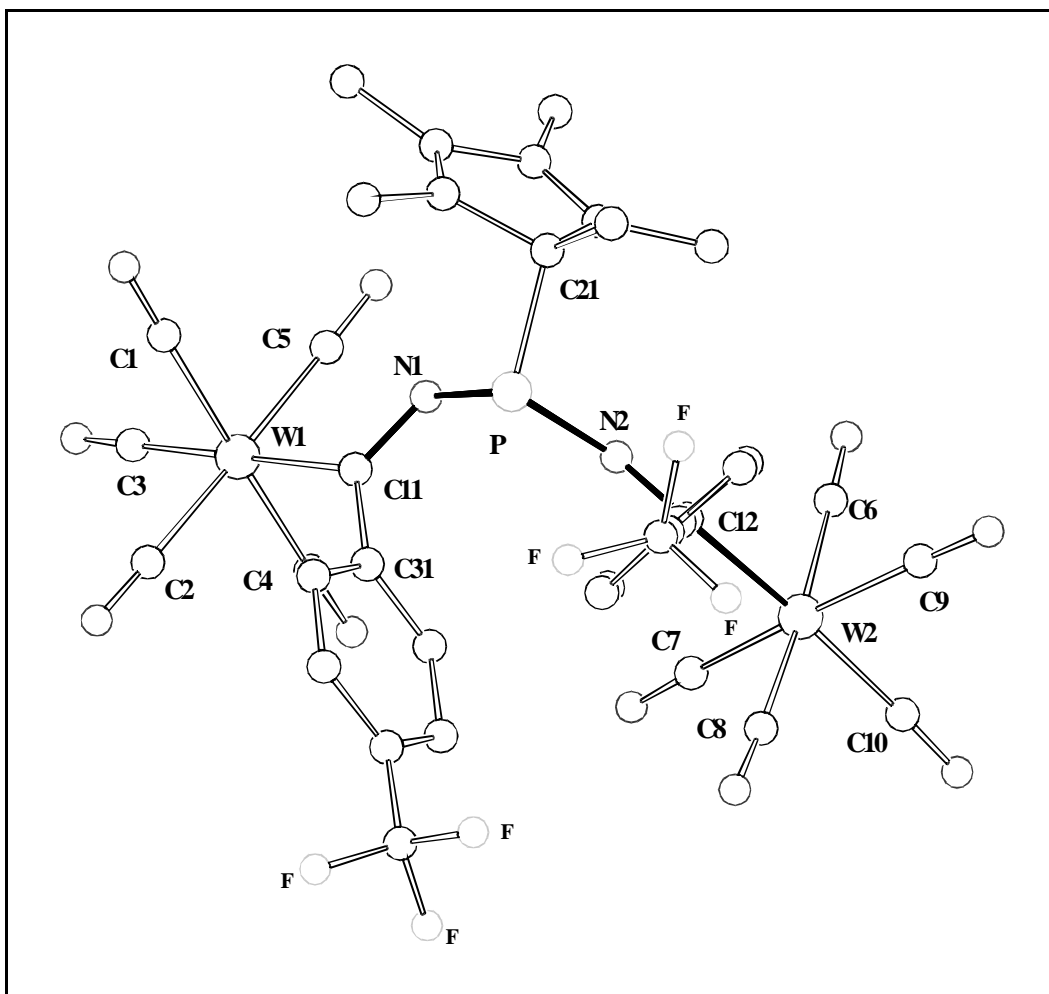


Abbildung 8: Molekülstruktur von Komplex **10c** (woludo).

Bemerkenswert ist, daß in den Komplexen **10b,c**; **9** sowie **6b** die P-W-Bindungsabstände 219.3(2)/222.2(2) gegenüber 216.5(6)/219.3(6) bzw. **10b** 217.1(4)/217.6(4) **10c** 218.9(6)/216.6(7) nahezu gleich sind. Die geringen Abweichungen können zwanglos auf die unterschiedlichen sterischen Einflüsse zurückgeführt werden.

Die Molekülstruktur von Komplex **10c** weist weiterhin eine Fehlordnung der *para*-Trifluormethylgruppe auf, deren Verfeinerung jedoch in zwei Lagen gelang.

Das für den Komplex **9** charakteristische Strukturmerkmal ist die P-O-P-Verknüpfung.

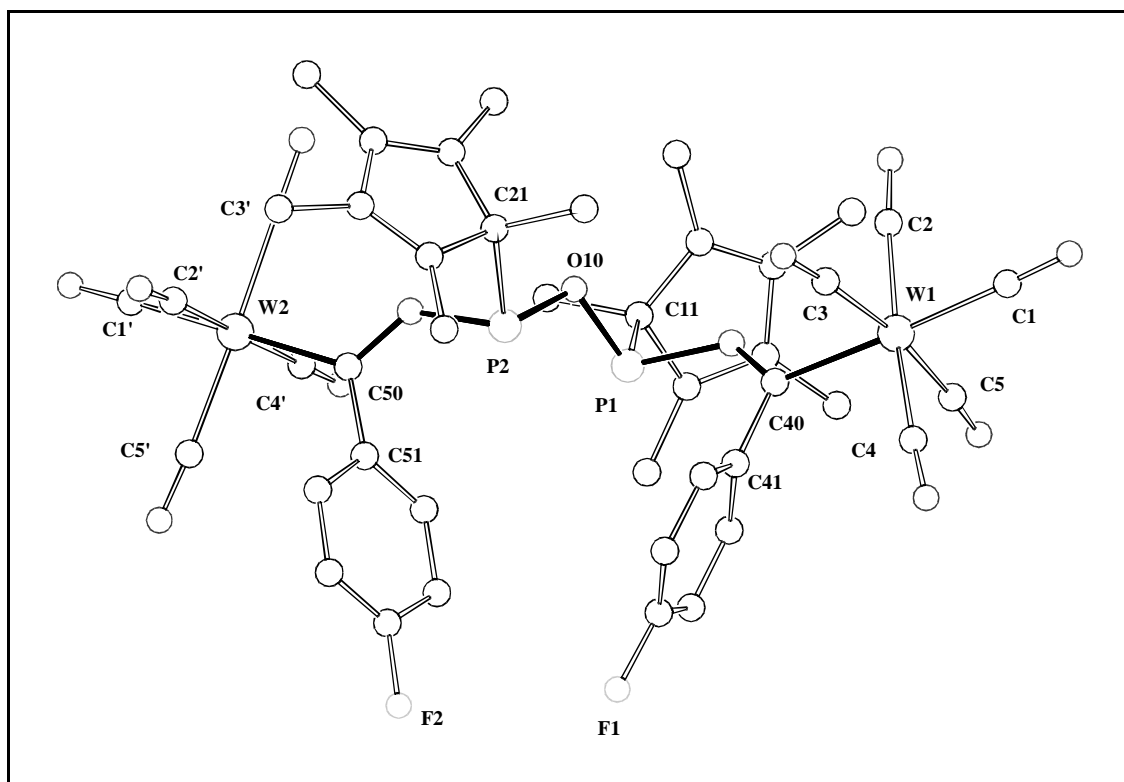


Abbildung 9: Molekülstruktur von Komplex **9** (wolflor).

Der Vergleich der P-O-P-Bindungssituation des Komplexes **9** mit der des Komplexes **41** zeigt keine signifikante Abweichung; die P-O-Bindungslängen sind mit 166.2 pm gegenüber 165.5 pm in **41** nahezu identisch.

Tabelle 5: Ausgewählte Molekülstrukturdaten der zweikernigen Phosphor-verbrückten Fischer-Carben-Komplexe **9** und **10b,c**. (Bindungslängen in [pm] und Bindungswinkel in [°])

	10b		10c		9	
W=CR ₂	W1-C11	216.5(6)	W1-C11	217.1(4)	W1-C40	218.9(6)
	W2-C12	219.3(6)	W2-C12	217.6(4)	W2-C12	216.6(7)
N-C	N1-C11	132.9(7)	N1-C11	132.6(5)	N1-C11	116.0(7)
	N2-C12	132.3(7)	N2-C12	133.8(5)	N2-C12	133.2(7)
P-N	P-N1	174.5(5)	P-N1	176.0(4)	P1-N1	175.5(5)
	P-N2	176.8(4)	P-N2	174.7(3)	P2-N2	175.3(5)
P-C	P-C19	187.8(6)	P-C21	186.9(4)	P1-C11	186.5(7)
					P2-C21	185.4(6)
P-O	#		#		P1-O10	166.2(4)
					P2-O10	166.9(4)
	N1-P-N2	96.1(2)	N1-P-N2	99.5(2)	N1-P1-O10	98.5(2)
Y-P-X	N1-P-C19	96.5(2)	N2-P-C21	95.2(2)	N1-P1-C11	98.1(3)
	N2-P-C19	103.5(2)	N1-P-C21	101.0(2)	O10-P1-C11	100.9(3)

Im Fall des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6b** wurden geeignete Einkristalle bei -20°C aus Pentan erhalten. Wie auch bereits bei der ersten Strukturbestimmung eines Cp*-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes festgestellt worden war [7], ergeben die Bindungslängen und -winkel des Komplexes **6b** keine grundsätzlich neuen Informationen über die Dreiringsysteme; sie zeigen jedoch einige interessante Details, wie die flache Anordnung des Cp*-Rings zum Wolframpentacarbonylfragment, wodurch die C¹-Methylgruppe des Cp*-Rings in Richtung zum Mittelpunkt der N=C-Doppelbindung zeigt. Wenn diese Anordnung in Lösung erhalten bleibt, könnte dies den ungewöhnlichen ¹H-NMR-Hochfeldshift der Cp*-C¹-Methylgruppen erklären [7].

Die P-N-Bindung ist mit 181.1 pm in **6b** geringfügig länger als die in **6a** [7] mit 179.5 pm bzw. in **4a** [7]. Die N=C-Bindungslänge ist in Komplex **6b** mit 127.0 pm gegenüber 129.1 pm **6a** bzw. 127.2 pm **4a** in der gleichen Größenordnung verändert. Die P-W-Bindungslängen dieser drei Verbindungen sind nahezu identisch.

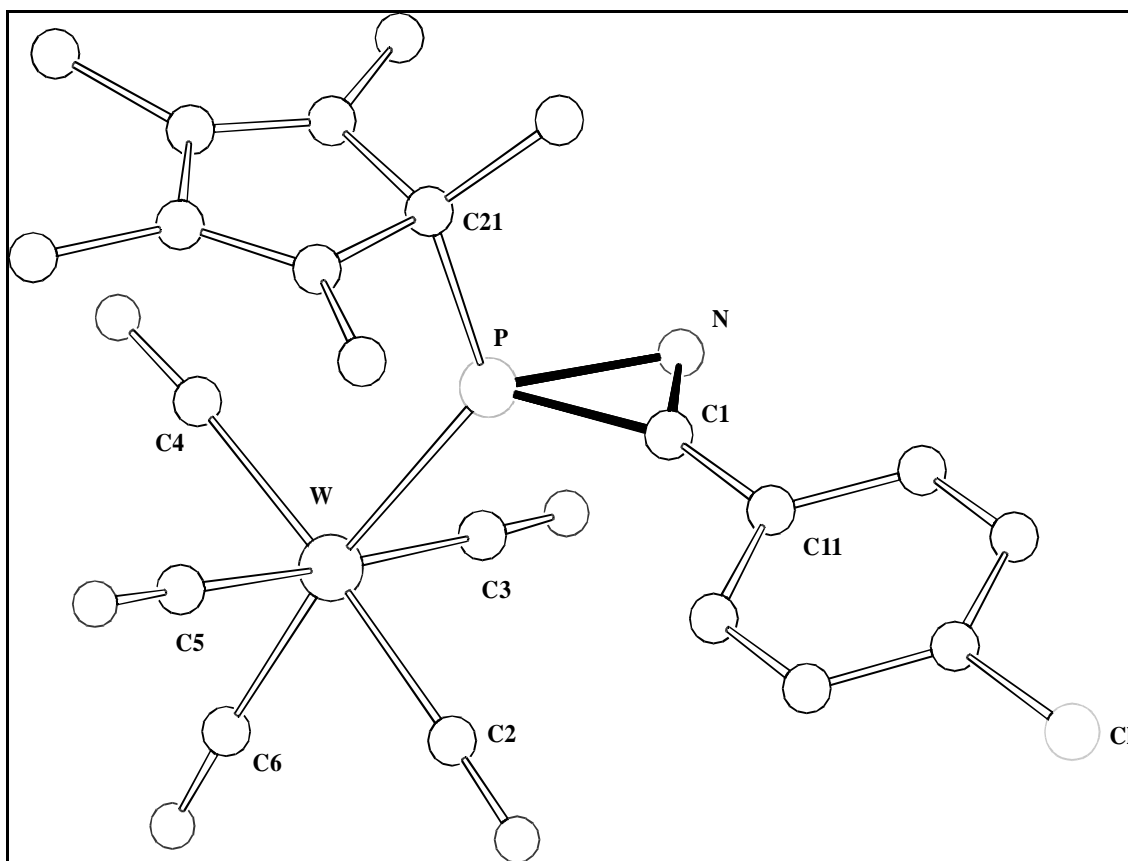


Abbildung 10: Molekülstruktur von Komplex **6b** (Cl-aza).

Als weitere Auffälligkeit der Struktur von **6b** ist der PCN/Aryl-Interplanarwinkel zu nennen, der hier 15.4° gegenüber 2° in dem Bisyl-2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **4a** beträgt. Alle weiteren Bindungswinkel (Tabelle 7) oder -längen (Tabelle 6) der Dreiringsysteme weisen nur sehr geringe Unterschiede von einander auf.

Tabelle 6: Ausgewählte Molekülstrukturdaten der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **6b** im Vergleich zu den Daten der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a,6a** (Bindungslängen in [pm]).

Komplex	P1-C1	P1-N1	N1-C1	W-P
6b	176.4(4)	181.1(4)	129.1(5)	247.20(12)
6a ^[7]	175.0(5)	181.2(4)	127.0(6)	247.5(2)
4a ^[7]	175.9(5)	179.5(4)	127.2(7)	247.0(2)

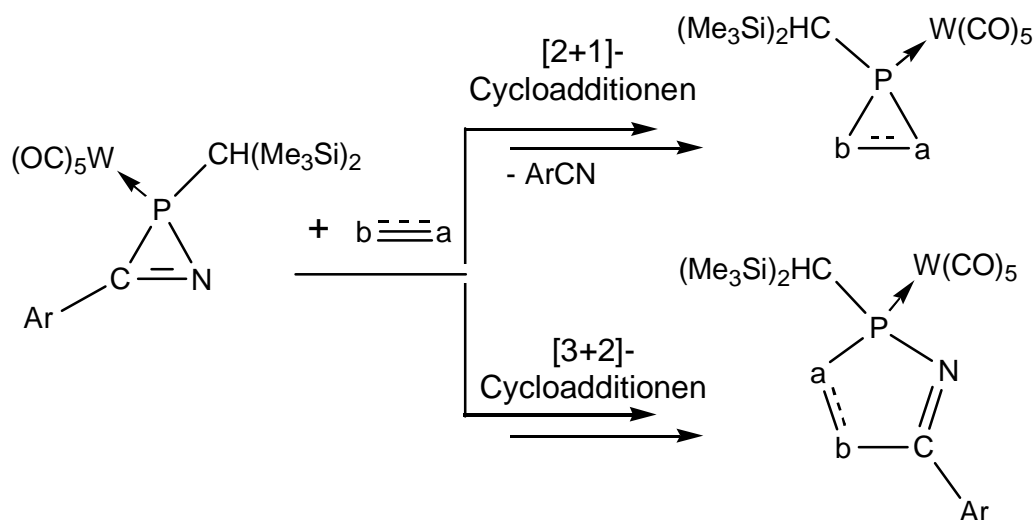
Tabelle 7: Ausgewählte Molekülstrukturdaten der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe (**6b**) im Vergleich zu den Daten der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe (**4a,6a**) (Bindungswinkel in [°]).

	C1-P1-N1	C1-N1-P1	N1-C1-P1	C-P-W [b]
9b	42.3(2)	66.9(2)	70.8(2)	127.01(13)
6a	41.7(2)	66.5(3)	71.8(3)	128.1(2)
4a	41.9(2)	67.5(3)	70.6(3)	124.3(2)

3 Vergleichende Studien zur Thermolyse der Bisyl- und Cp*-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a und 6a in Gegenwart unterschiedlicher π -Bindungssysteme

Die in der Einleitung kurz vorgestellten electrocyclischen Ringöffnungsreaktionen ^[55] von Dreiring-Heterocyclen, wie z.B. auch die des 2-Cp*-2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **6a**, sollen zentraler Gegenstand dieses Kapitels sein.

Wie ebenfalls bereits erwähnt, ist die Chemie P-Bisyl-substituierter 2*H*-Azaphosphiren-Komplexe geprägt durch ihr duales Precursor-Verhalten ^[56], da sowohl carbenartige als auch 1,3-Dipol-artig reagierende Komplexe als reaktive Intermediate generiert und abgefangen werden können (Schema 9).



Schema 9: Thermisch induzierte Ringöffnung von 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen in Gegenwart von Mehrfachbindungssystemen als Abfangreagenz ^[56].

Ältere Arbeiten zu unterschiedlichen Nitrilium-Betainsystemen der klassischen Organischen Chemie zeigen, daß solche reaktiven Zwischenstufen bevorzugt über [3+2]-Cycloadditions-Reaktionen ^[57] abreagieren.

Weiterhin zeigen theoretische Betrachtungen der Reaktivität solcher 1,3-Dipolsysteme, daß die elektronischen Beschaffenheiten der intermediären 1,3-Dipolsysteme und der Abfangreagenzien eine große Rolle spielen; einen semiquantitativen Ansatz zur Erklärung, unter Berücksichtigung der elektronischen Eigenschaften, bietet die Grenzorbitaltheorie ^[58]. Die Grundzüge dieses Modells und die bislang ermittelten Befunde zum Cycloadditionsverhalten von *P*-Bisyl-substituierten Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen sollen daher in den nachfolgenden Kapiteln kurz referiert werden.

3.1 [3+2]-Cycloadditions-Reaktionen

Die Grenzorbitaltheorie bietet die Möglichkeit, die elektronischen Einflüsse auf die Reaktivität in Cycloadditions-Reaktionen semiquantitativ zu erfassen und somit die Produktbildung von 1,3-Dipolsystemen zu beschreiben. Solche Reaktionen verlaufen über einen Übergangszustand, in dem eine Wechselwirkung zwischen dem höchsten besetzten π -Orbital (HOMO) des einen und dem unbesetzten π^* -Orbital (LUMO) des anderen Reaktanden besteht ^[58]. Dabei müssen die Orbitale die richtige Phase aufweisen und die Wechselwirkung sterisch möglich sein. Die Wechselwirkung ist umso stärker, je ähnlicher sich die jeweiligen Orbitalenergien sind.

Allgemein kann man sagen, daß elektrophile Dipolarophile niedrigere LUMO-Energiewerte haben, während nucleophile Dipolarophile höhere HOMO-Energiewerte besitzen. Daher kann für einen 1,3-Dipol die Wechselwirkung vom Typ **I** auftreten, wenn das Dipolarophil Substituenten trägt, die z.B. einen –M-Effekt bewirken; Dipolarophile mit Substituenten, die einen +M-Effekt aufweisen, verursachen beim gleichen 1,3-Dipol eine Grenzorbitalwechselwirkung vom Typ **III**, also eine Umkehr der Wechselwirkungen (Abbildung 11).

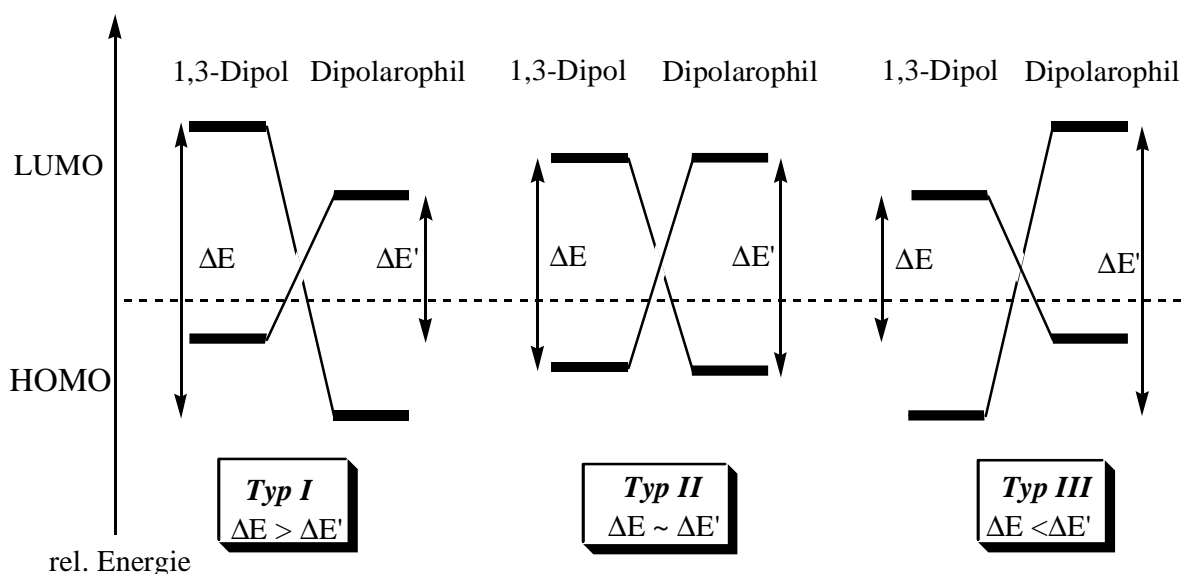


Abbildung 11: Mögliche Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen 1,3-Dipolen und Dipolarophilen nach R. Sustmann^[57].

Daher sollte durch eine geschickte Auswahl unter dem Gesichtspunkt ihrer HOMO LUMO-Grenzorbitalenergien der Abfangreagenzien die Steuerung der Reaktionen hinsichtlich der Produktbildung möglich sein. Geht man in einer sehr groben Näherung davon aus, daß die HOMO-Energie der Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe in etwa vergleichbar sind mit dem HOMO-Energiewert des 1,3-Diphenylnitrilimins^[59] (siehe Tabelle 8), so könnte unter zusätzlicher Berücksichtigung bekannter Energiewerte von bislang als Abfangreagenzien eingesetzten Alkinderivaten das bisherige Reaktionsverhalten^[56] nachvollzogen werden.

Bislang wurden Untersuchungen von H. Wilkens mit Alkinen durchgeführt, die sich in der Lage ihrer HOMO-LUMO-Grenzorbitalenergien deutlich unterscheiden. Da Alkinderivate durch elektronenziehende Gruppen, wie Alkoxycarbonyl- oder Nitrilgruppen aktiviert werden, was durch eine Energieerniedrigung des LUMO-Orbitals erklärt werden kann^[60], reagieren nur die Derivate mit niedrigen LUMO-Werten mit Nitrilium-Ylid-Wolframkomplexen, was im Einklang mit den bisherigen Befunden von H. Wilkens steht^[56].

Tabelle 8: Grenzorbinalenergien verschiedener Acetylderivate und von 1,3-Diphenylnitrilimin.

Verbindung	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	Lit.
$\text{EtO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	-9.5	2.3	[61]
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	-10.4	1.3	[61]
$\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	-11.1	0.3	[61]
$\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$	-12.2	-0.77	[62] [57]
$\text{Ph}-\overset{\oplus}{\text{C}}\equiv\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{NPh}$	-7.5	#	[59]

nicht angegeben

Weiterhin zeigten die bisherigen Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Bisyl-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexen in Lösung in Gegenwart von Mehrfachbindungssystemen [56] [63] (z.B. Alkinen) zwei Möglichkeiten auf, die Produktbildung zu steuern:

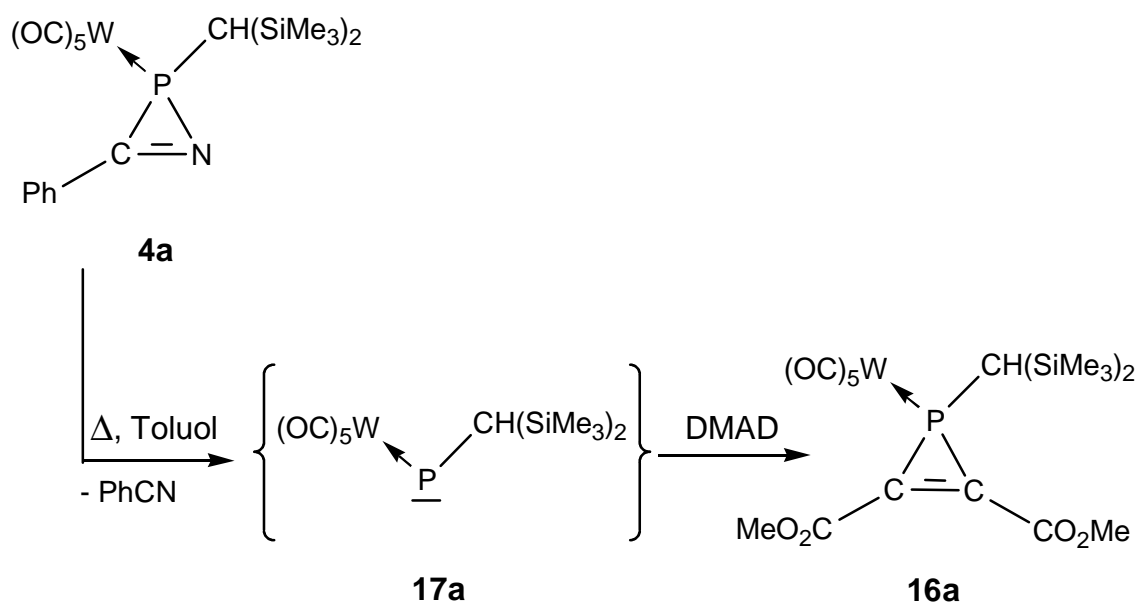
- optimierte Reaktionsbedingungen und
- gezielte Auswahl der Mehrfachbindungssysteme.

So wurde z.B. für die Darstellung von 1*H*-Phosphiren-Metallkomplexen eine Thermolyse-Temperatur von 75°C und Toluol als Lösungsmittel als die bislang besten Thermolyse-Bedingungen [63] [64] [65] [66] ermittelt.

Bei dieser Reaktionsführung, in der Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) als aktiviertes Acetylderivat verwendet wurde, sollte der entsprechende 1*H*-Phosphiren-Metallkomplex dargestellt werden. Bei der Thermolyse-Reaktion des *P*-Bisyl-2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** konnte neben dem 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplex **16a** der 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **18a** als Nebenprodukt in geringen Mengen erhalten und charakterisiert werden [67].

3.2 Zweikomponentenreaktionen von 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **6a** in Gegenwart von Alkinen

Die Eigenschaft des *P*-Bisyl-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a**, in Toluol bei thermischer Belastung (75°C) unter Ringöffnung und Benzonitrilabspaltung den terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplex $\{(\text{CO})_5\text{W}=\text{P}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}$ **17a** zu bilden konnte bereits durch Abfangreaktionen mit unterschiedlichen Acetylen-Derivaten unter 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplexbildung, wie z.B. bei Komplex **16a** nachgewiesen werden [68] (Schema 10).



Schema 10: Thermisch induzierte Ringöffnung des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** in Gegenwart von DMAD [63].

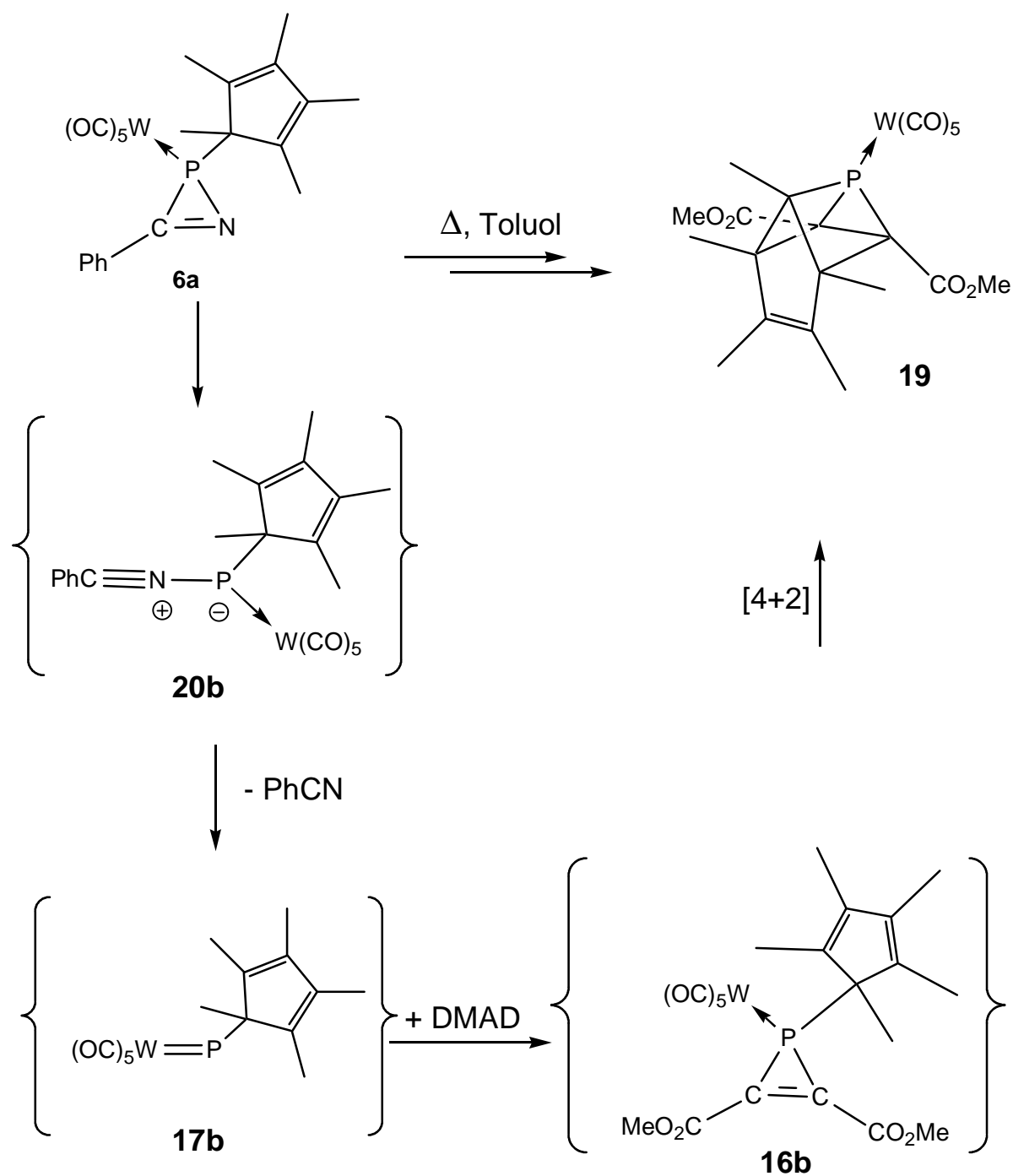
Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurden bereits die ersten Hinweise auf eine solche Reaktivität von **6a** beobachtet, da die Reaktion von **6a** mit DMAD in Toluol den Komplex **19** ergeben hatte; der genaue Reaktionsverlauf konnte jedoch nicht geklärt werden. Daher sollte hier geprüft werden, ob und inwieweit solche [2+1]-Cycloadditionsreaktionen bei thermischer Belastung des Cp*-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Gegenwart von Alkinen nachgewiesen lassen. Im folgenden werden die Reaktivitätsuntersuchungen zu des thermisch erzeugten terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplex **17b** gegenüber diesen Alkinderivaten, unter besonderer Berücksichtigung der HOMO/LUMO-Grenzorbitalenergien der Alkine beschrieben.

3.2.1 Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Gegenwart von DMAD

Die Bedingungen für die Thermolyseuntersuchungen, die sich beim P-Bisyl-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **4a** bewährt hatten (75°C, Toluol, ein Äquivalent 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex und zwei Äquivalente Abfangreagenz), wurden auf die Reaktionen des *P*-Cp*-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** übertragen. Erste vergleichende Untersuchungen zu der Temperatur ergaben jedoch, daß die Ringöffnungsreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** bereits bei 63°C beginnt, die Temperatur also ca 10°C niedriger ist als sie für den Komplex **4a** benötigt wird [66].

Die ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle der Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Gegenwart von zwei Äquivalenten DMAD zeigte ein Signal im hohen Feld bei -67.2 ppm mit einer Phosphor-Wolframkopplungskonstanten von 242.2 Hz; d.h. auch unter veränderten Bedingungen war keine andere Reaktion als die früher beobachtete, festzustellen. Der Vergleich dieser Daten mit denen des {[2,3-Bis(methoxycarbonyl)-1-bis(trimethylsilyl)-1*H*-phosphiren]pentacarbonylwolfram(0)} **16a** ($\delta = -74.6$; $^1J(\text{P,W}) = 281.1$ Hz) zeigte, daß es sich um den Vertreter einer anderen Verbindungsklasse handeln mußte. Da das Produkt auch isoliert und charakterisiert wurde, konnte jeder Irrtum diesbezüglich ausgeschlossen werden; auch über die Kristallstrukturanalyse von **19** war bereits berichtet worden [66] [69].

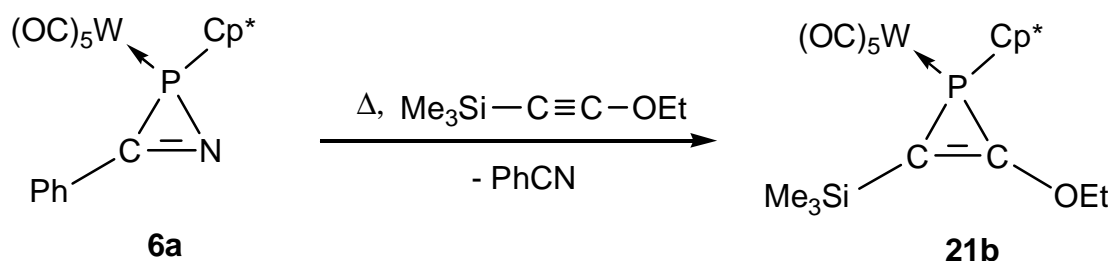
Unter Berücksichtigung älterer Befunde und neuerer Beobachtungen (siehe Kapitel 3.2.2) wird hier ein neuer Vorschlag für den Reaktionsverlauf und die Bildung der Käfigverbindung **19** in Schema 11 gemacht. Bei der thermischen Belastung des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** bildet sich aus dem Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplex **18b** unter Benzonitril-Abspaltung der terminale Phosphandiyl-Wolframkomplex **17b**, der in einer [2+1]-Cycloaddition den 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplex **15b** erzeugt. Dieser unterliegt jedoch einer raschen intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion und bildet so selektiv den Komplex **19**.



Schema 11: Vorschlag zur Bildung des Wolframkomplexes **19**.

3.2.2 Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Gegenwart von Me₃Si-C≡C-OEt

Wenn die Hypothese zur Bildung von Komplex **19** richtig gewesen sein sollte, sollte sich durch die Verwendung von Me₃Si-C≡C-OEt, welches zu DMAD signifikant verschiedene HOMO LUMO-Grenzorbitalenergien haben dürfte (siehe Kapitel 3.1), die [4+2]-Cycloadditionen des letzten Reaktionsschritts unterdrückt werden. Insofern lief die entsprechende Umsetzung des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** mit dem Me₃Si-C≡C-OEt zum erwarteten 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplex **21b** (Schema 12). Über die vergleichbare erfolgreiche Reaktion von **4a** mit diesem Alkin zu dem *P*-Bisyl-substituierten Wolframkomplex **21a** war bereits berichtet worden [70].



Schema 12: Darstellung des 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplexes **21b**.

Die ³¹P- und ¹³C-NMR-Resonanzen des *P*-Cp*-1*H*-Phosphiren-Wolframkomplexes **21b** liegen im erwarteten Bereich von 1*H*-Phosphiren-Komplexen [71] (Tabelle 9) und sind recht ähnlich zu den der *P*-Bisyl-substituierten Verbindung **21a**.

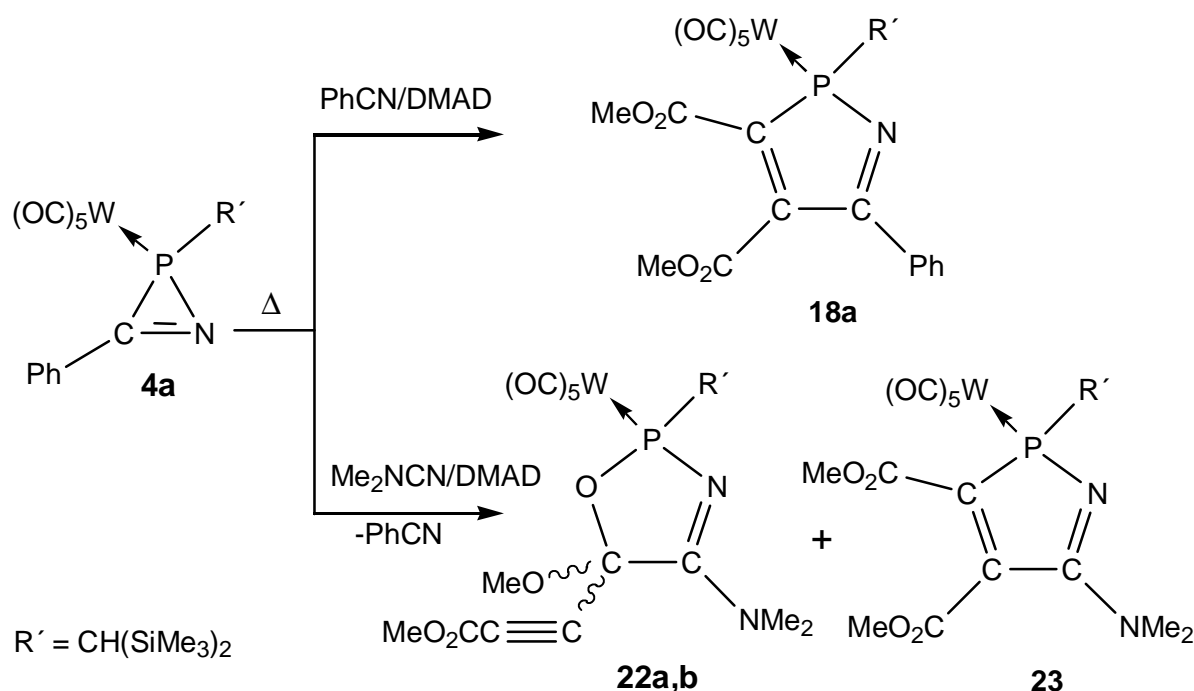
Tabelle 9: Ausgewählte NMR-Daten der 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplexe **21a** [70] und **21b**. (δ in ppm, J in Hz).

	R	³¹ P-NMR			¹³ C-NMR		
		δ	¹ J(P,W)	δ ¹³ C ^{Si}	J(P,C)	δ ¹³ C ^{OEt}	J(P,C)
21a	Bisyl	-110.5	273.5	99.6	18.9	171.1	2.4
21b	Cp*	-100.6	264.8	70.9	(s)	166.8	8.2

3.3 Dreikomponentenreaktion der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a** und **6a** in Gegenwart von Nitrilen und DMAD

Wie bereits in der Einleitung und in Kapitel 3 kurz vorgestellt worden war, können 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe als duale Precursor für terminale Phosphandiyl-Komplexe und Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe genutzt werden. Letztere werden bevorzugt gebildet und können dann in Dreikomponentenreaktionen verwendet werden, wenn neben dem Abfangreagenz kleinere Mengen π -Donor-substituierten Nitrilderivate oder auch größere Mengen Benzonitril [72] [73] hinzugesetzt werden.

Auf diese Weise konnten aus Komplex **4a** Benzonitril oder Dimethylaminonitril und mit DMAD als Abfangreagenz die 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe **18a** und **23** dargestellt werden (Schema 13) [73] [67]. Die im vorangegangenen Kapitel aufgeworfene Frage, ob zuerst durch thermische Belastung des Komplexes **6a** der Nitriliumphosphan-Ylid-Komplex **20b** entsteht, wurde daher erneut aufgegriffen und weiter untersucht.



Schema 13: Thermolyseuntersuchungen des Komplexes **4a** unter Dreikomponentenreaktionsbedingungen nach *H. Wilkens* [56].

Besonders bemerkenswert war dabei die Bildung der Δ^3 -1,3,2-Oxazaphospholen-Komplexe **23a,b** gewesen, die das Resultat einer unerwarteten Konkurrenzreaktion waren und auf eine

sterische Hinderung im Übergangszustand der 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexbildung hinweisen.

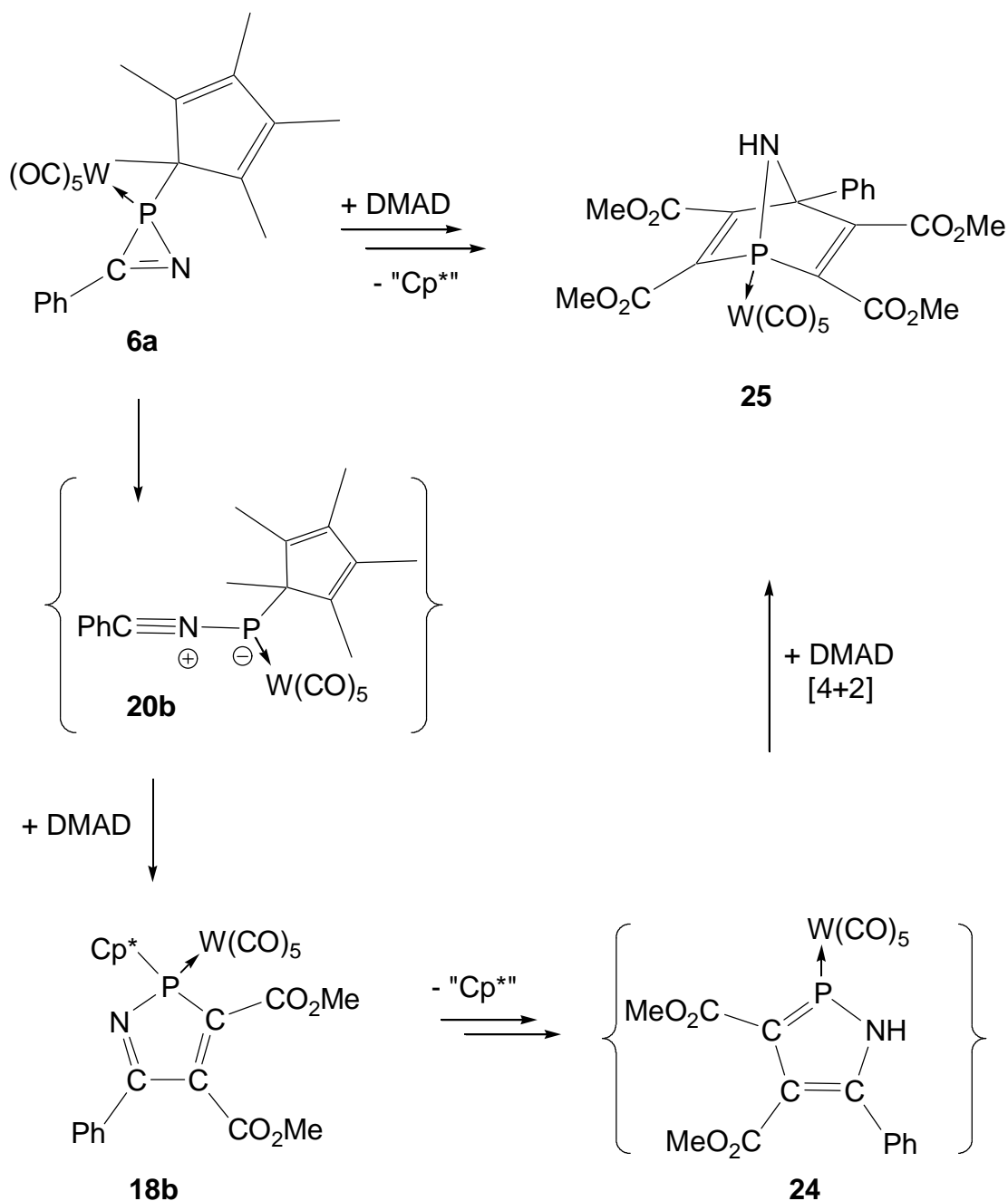
3.3.1 Dreikomponentenreaktionen des *P*-Cp*-2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4b** mit Benzonitril und DMAD

Bei den Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Bildung von 1*H*-Phosphiren-Komplexen **19** und **21b** wurde durch IR-Untersuchungen Benzonitril eindeutig in der Reaktionslösung nachgewiesen [63] [66]. Folgeuntersuchungen zeigten nun, daß die Produktbildung nicht nur eine Abhängigkeit von der Thermolysetemperatur zeigt, sondern auch von der Benzonitrilkonzentration.

Erhitzte man den Cp*-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **6a** in Benzonitril bei 75°C in Gegenwart von zwei Äquivalenten DMAD, so stellte man die Bildung des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexes **18b** fest. Dieser Cp*-substituierte 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **18b** (³¹P-NMR-Daten: $\delta = 119.1$, $^1J(\text{P,W}) = 249$ Hz) ist jedoch unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht stabil, sondern erfährt eine vermutlich radikalische Spaltung der exocyclischen P-C-Bindung und führt unter Aufnahme eines Wasserstoffatoms und 1,2-H-Verschiebung zum 1*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **24**, der in einer [4+2]-Cycloadditionsreaktion mit DMAD den Komplex **25** liefert (Schema 14).

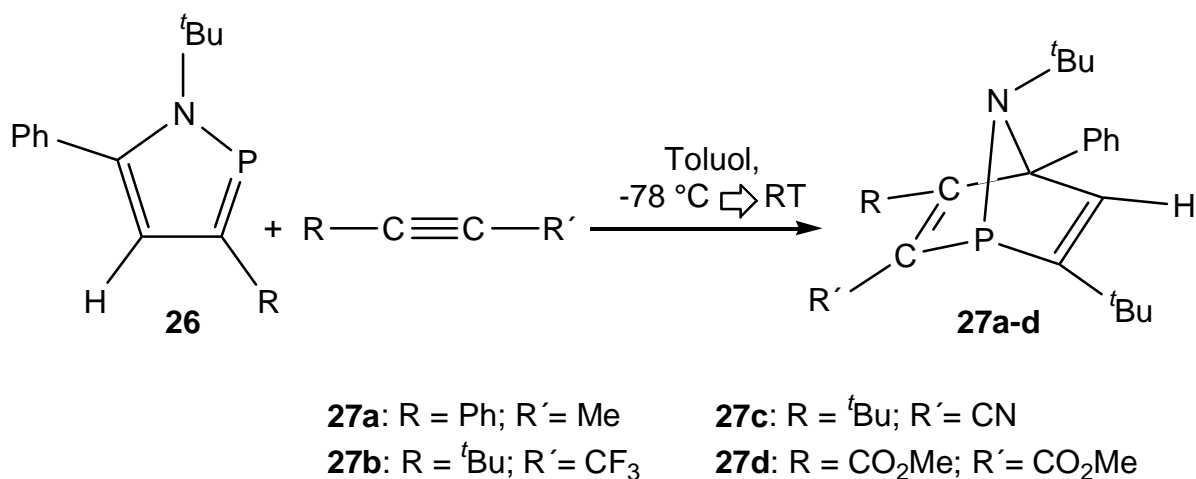
Dieser Reaktionsvorschlag wird auch durch massenspektrometrische Untersuchungen an **25** unterstützt; unter EI-MS-Bedingungen wird eine *Retro-Diels-Alder*-Reaktion des Molekül-Radikalkations von Komplex **25** beobachtet. Neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte der 1*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **24** durch hochauflösende Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden. Durch Variation der Reaktionszeiten und -bedingungen konnte aber auch der 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **18b** noch gezielter dargestellt und charakterisiert werden. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit einer DMAD-Konzentration von 0.9 Äquivalenten erzielt.

Weiterhin wurden noch zwei weitere nicht isolierte Produkte mit Anteilen von etwa 5-10% im ³¹P-NMR-Spektrum festgestellt ($\delta = 182.2$, $J(\text{P,W}) = 273$ Hz bzw. $\delta = -66.8$, $J(\text{P,W}) = 240$ Hz); die Konstitutionen waren hier nicht eindeutig, diese konnten aber durch Vergleich mit isolierten 1-Piperidino-substituierten Verbindungen vermutlich geklärt werden (siehe Kapitel 3.4).



Schema 14: Thermolyse des 2-Cp*-2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Benzonitril mit DMAD als Abfangreagenz.

Daß die Bildung des 7-Aza-1-phosphanorbornadien-Systemes **25** wahrscheinlich über eine [4+2]-Cycloadditions-Reaktion des 1H-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **24** mit DMAD verläuft ^[74], legen hierzu relevante Untersuchungen von C. Peters ^[75] nahe, die in Schema 15 gezeigt sind.



Schema 15: Synthese von 7-Aza-1-phosphanorbornadienen **27a-d** ausgehend von einem 1*H*-1,2-Azaphosphol **26** nach C. Peters [75].

Peters konnte zeigen, daß die gezielte Umsetzung des 1*H*-1,2-Azaphosphols **26** mit elektronenarmen Alkinen bei -78°C die entsprechenden 7-Aza-1-phosphanorbornadien-Systeme **27a-d** in guten Ausbeuten liefert (Tabelle 10). Die EI-MS-Untersuchungen der Azaphosphanorbornadiene **27a-d** zeigten ebenfalls eine *Retro-Diels-Alder*-Reaktion der Molekül-Radikalkationen unter diesen Bedingungen.

Tabelle 10: Vergleich von ³¹P-NMR-Daten bekannter 1-Phospha- und 7-Aza-1-phosphanorbornadien-Systeme mit Komplex **25**.

	Nr.	P-Substituent	R	R'	³¹ P-NMR δ [ppm]	Lit.
	30	lp	Ph	Me	-8.4	[76]
	27b	lp	^t Bu	CF ₃	53.0	[75]
	27c	lp	^t Bu	CN	60.6	[75]
	27d	lp	CO ₂ Me	CO ₂ Me	54.0	[75]
	28	O	CO ₂ Me	CO ₂ Me	42.6	[75]
	29	S	CO ₂ Me	CO ₂ Me	67.8	[75]
	25	W(CO) ₅	CO ₂ Me	CO ₂ Me	63.0 ¹ J(P,W) (294.8 Hz)	

lp = lone pair

Die ^{31}P -NMR-Daten der MeO_2C -substituierten Azaphosphanorbornadien-Systeme **27d**, **28**, **29** sowie **25** zeigen keinen einheitlichen Trend hinsichtlich ihrer Phosphorresonanzen. Die Derivate **28** und **29**, die durch Oxidation mit Sauerstoff bzw. Schwefel erhalten wurden, zeigen im Fall von **28** $\delta = 42.6$ einen Hochfeldshift und im Fall von **29** ($\delta = 67.8$) einen Tieffeldshift gegenüber der Eduktverbindung (**27d** $\delta = 54.0$). Daß bei $\text{R}_3\text{P}(\text{:X})$ -Phosphorverbindungen eine ^{31}P -Tieffeldverschiebung beim Übergang von Sauerstoff zu Schwefel beobachtet wird, ist ein in der Literatur beschriebenes Phänomen ^[30]. Auch die Übergangsmetallkomplexierung des Phosphanorbornadien-Systemes **25** zeigt keinen ungewöhnlichen Trend der ^{31}P -NMR-Resonanz ($\delta = 63.0$); die Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante hat mit ca. 295 Hz die erwartete Größenordnung ^[71].

3.3.2 Diskussion der Molekülstruktur des 7-Aza-1-phosphanorbornadien-Komplexes **25**

Ein besonderes Merkmal der Molekülstruktur des Komplexes **25** ist das norbornadienartige Ringsystem, wobei im Kristall zwei Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Die gedehnte P-C-Bindung im Sechsring mit ca. 187 pm sowie die C-P-C- und P-N-C-Winkel mit ca 96° bzw. $100.7(3)$ stimmen bemerkenswert gut mit der Situation im nichtkoordinierten 1-Phosphanorbona-2,5-dien-Derivat **30** überein (P-C-186.9(4) pm und 186.9(3) pm; C-P-C $96.1(2)^\circ$ bzw. P-C-C $97.6(2)^\circ$ ^[76]).

An der Struktur fallen weiterhin die kleinen endocyclischen Winkel des Phosphiran-Ringsystems, die stark gedehnte P-C(8)-Bindung (192.4(3) pm) und die relativ kurze P-W-Bindung auf, die mit 245.69(8) pm deutlich kürzer als erwartet ist ^[71].

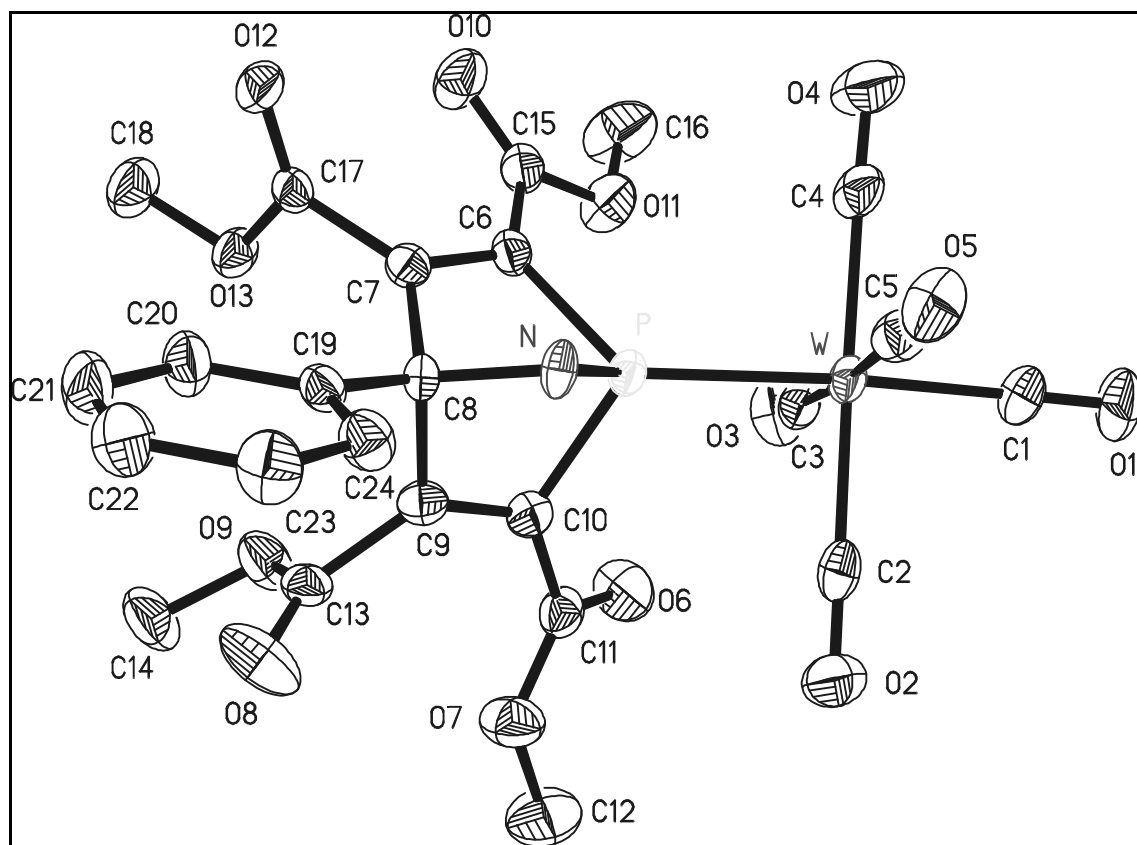


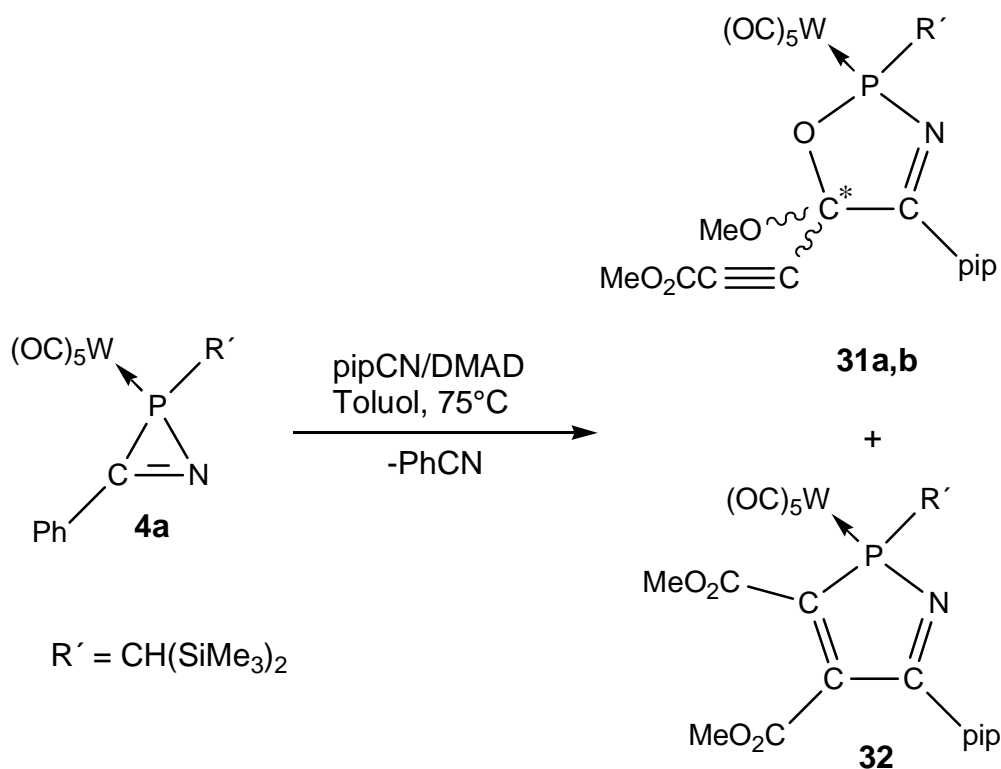
Abbildung 12: Molekülstruktur des 7-Aza-1-phosphanorboradien-Komplexes **25** im Kristall (gauf).

Tabelle 11: Ausgewählte Molekülstrukturdaten des 7-Aza-1-phosphanorboradien-Komplexes **25** (in Bindungslängen [pm]; -winkel in [°]).

Bindungslängen			
P-N	172.2(4)	C(6)-C(7)	133.4(7)
P-C(6)	187.3(5)	C(7)-C(8)	156.1(7)
P-C(10)	185.7(5)	C(8)-C(9)	155.2(7)
W-P	245.25(13)	C(9)-C(10)	133.3(7)
Bindungswinkel			
C(6)-P-C(10)	95.6(2)	C(6)-P-W	120.3(2)
N-P-W	124.8(2)	C(10)-P-W	128.6(2)

3.3.3 Vergleichende Untersuchung zu Dreikomponentenreaktionen der 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a** und **6a** mit 1-Piperidinonitril und DMAD

Erste Untersuchungen von *H. Wilkens* zu Dreikomponentenreaktionen des 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** mit Dimethylcyanamid und DMAD hatten gezeigt, daß hierdurch der 2H-1,2-Azaphosphol-Komplex **23** und die Δ^3 -1,3,2-Oxazaphospholen-Komplexe **22a,b** gebildet werden [73]. Obgleich auch schon die vergleichbare Dreikomponentenreaktion mit 1-Piperidinonitril untersucht worden war [56], gelang es jedoch nicht, diese Produkte zu isolieren. Da dieser Reaktion im Kontext der vorliegenden Arbeit einen besonders hohen Stellenwert zukommt, wurde beschlossen, diese Reaktion unter standardisierten Bedingungen zu wiederholen. So gelang es, den 2H-1,2-Azaphosphol-Komplex **32** und auch die Δ^3 -1,3,2-Oxazaphospholen-Komplexe **31a,b** zu synthetisieren und durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie zu isolieren und charakterisieren (Schema 16).



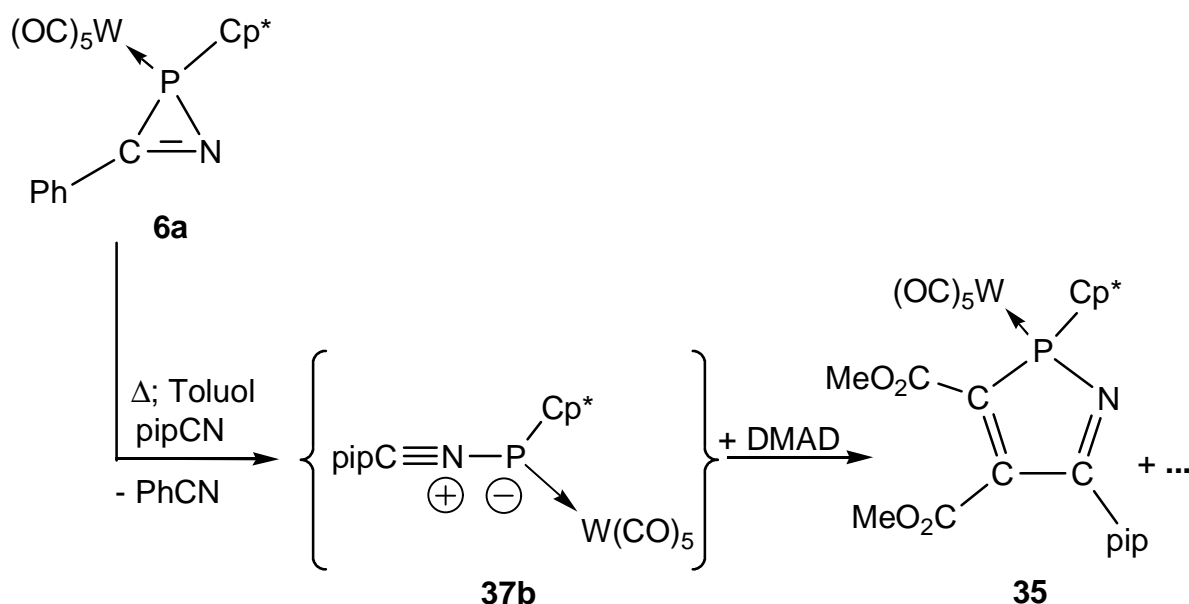
Schema 16: Thermolyse des 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** in Gegenwart von 1-Piperidinonitril und DMAD.

Die Δ^3 -1,3,2-Oxazaphospholen-Wolframkomplexe **31a,b** wurden in Form zweier Diastereomere gebildet, da hier jeweils zwei optische Zentren, eines am Phosphor und eines am sp^3 -Ringkohlenstoffatom (mit * gekennzeichnet), im Molekül enthalten sind.

Die NMR-Parameter der Δ^3 -1,3,2-Oxazaphospholen-Wolframkomplexe **23a,b** und **31a,b** sind deutlich verschieden von denen der 2*H*-1,2-Azaphospholkomplexe. Es gibt jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Dimethylamino- und dem 1-Piperidino-substituierten Komplex. Die direkte Bindung von Sauerstoff an den Phosphor im Ringgerüst der Oxazaphospholen-Wolframkomplexe **31a,b** führt zu einem vergleichsweise deutlichen Tieffeldshift der Phosphorresonanz und zu größeren Beträgen der $^1\text{J}(\text{P},\text{W})$ -Kopplungskonstanten von mehr als 300 Hz.

Bei den donorsubstituierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen **23** und **32** zeigt sich, daß zumindest ein spektroskopisch erkennbarer Einfluß der Aminosubstituenten auf das Ringsystem vorhanden ist; hierfür liefert der Vergleich der NMR-Daten zu dem Phenyl-substituierten Derivat **18a** einen Beleg. Aufgrund dieses spektroskopischen Befundes erschien es besonders interessant, experimentell zu prüfen, ob diese Donorfähigkeit des 1-Piperidino-Substituenten möglicherweise einen Einfluß auf die Stabilität des Cp*-substituierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes hat und insofern auch eine Folgereaktion zu einem 7-Aza-1-phosphanorbonadien-Wolframkomplex **25b** unterdrücken könnte (Schema 17).

Die Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** erfolgte unter gleichen Bedingungen in Toluol bei 75°C in Gegenwart von jeweils zwei Äquivalenten 1-Piperidinonitril und DMAD; sie lieferte überraschende Ergebnisse.



Schema 17: Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Gegenwart von 1-Piperidinonitril und DMAD.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung (alle 30 min) der Thermolyse zeigte, daß keinerlei Selektivität unter den gleichen Reaktionsbedingungen gegeben war, da acht Verbindungen als Hauptprodukte gebildet wurden, die so nicht separiert werden konnten. Durch NMR-Datenvergleich mit bekannten Bisyl-substituierten Verbindungen läßt sich jedoch eine erste Zuordnung treffen; insbesondere deswegen, da bislang keine signifikanten Differenzen in den ^{31}P -NMR-Resonanzen der Bisyl- oder Cp*-Derivate aufgetreten waren, obgleich etwas vergrößerte Beträge der $^1\text{J}(\text{P},\text{W})$ -Kopplungskonstanten (Tabelle 13) festzustellen waren.

Besonders überraschend ist die Resonanz im hohen Feld bei -45.0 ppm. Ein Vergleich dieser NMR-Daten (Tabelle 13) mit denen des 3-(1-Piperidino)-2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4b** legt nahe, daß es sich nicht um Verbindungen derselben Substanzklasse handeln kann, da die ³¹P-NMR-Resonanz signifikant tieffeldverschoben ($\Delta\delta \approx 30$ ppm) ist.

Tabelle 13: ³¹P-NMR-Resonanzen der Reaktionslösung der Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Toluol in Gegenwart von 1-Piperidinonitril und DMAD (d[8] Toluol; δ in ppm; J in Hz).

Mögliche Cp*-subst. Derivate			Bekannte Bisyl-subst. Derivate		
Nr.	$\delta^{31}\text{P}$	$^1\text{J(P,W)}$	$\delta^{31}\text{P}$	$^1\text{J(P,W)}$	Nr.
6a	-108.1	286.5	-108.8	294.7	4a
40a	-45.0	274.9	-70.3	292.9	4b
25b	63.0	294.8	§	§	§
35	78.5	#	84.5	250.1	32
18b	102.3	255.9	102.8	237.9	18a
38a	137.7	277.5	133.2	264.3	34a
36a	192.6	#	191.6	305.9	31b
36b	196.6	310.1	198.6	303.1	31a

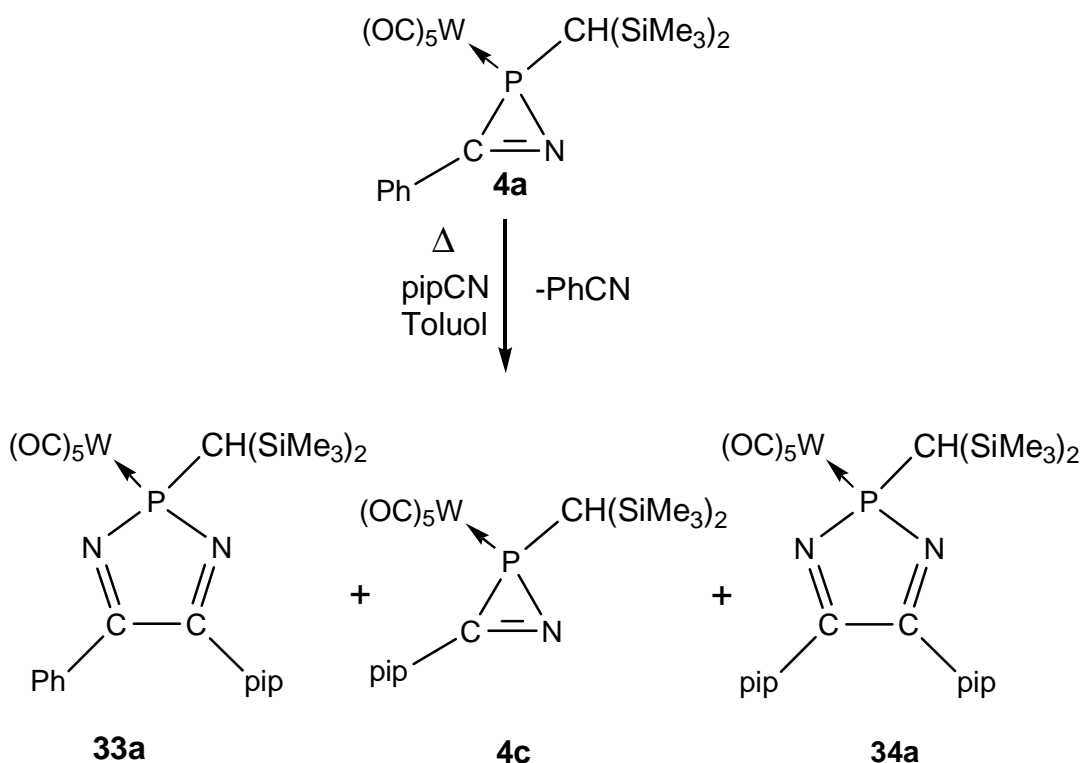
nicht aufgelöst; § entfällt.

Die Konstitution des Produktes **40a** konnte jedoch durch weitere Untersuchungen geklärt werden (siehe Kapitel 3.4). Im Verschiebungsbereich für den erwarteten 2*H*-Azaphosphol-Wolframkomplex **35** liegen jedoch zwei Resonanzen, wobei diejenige bei 78.5 ppm kaum für den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **35** in Betracht kommt. Die Resonanz bei 102.3 ppm mit einer Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten von 255.9 Hz besser übereinstimmt. Auch die Resonanz bei 137.7 ppm konnte durch weitere Experimente (siehe Kapitel 3.4.1) dem 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **38a** zugeordnet werden.

Die Resonanz bei 63.0 ppm spricht möglicherweise für den 1-Piperidino-substituierten 7-Aza-1-phosphanorbonadien-Komplex **25b**, wobei dies auch durch die Größe der $^1\text{J(P,W)}$ -Kopplungskonstanten (294.8 Hz) weiter gestützt wird. Die Resonanzen, die bei 192.6 ppm und 196.6 ppm liegen, sind im Bereich von Δ^3 -1,3,2-Oxazaphospholen-Wolframkomplexe und können daher versuchsweise **36a,b** zugeordnet werden. Das Verhältnis der Δ^3 -1,3,2-Oxazaphospholen-Komplexen **36a,b** zu den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplex **35** beträgt (2:1:2).

3.4 Zweikomponentenreaktionen des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** mit Nitrilen

Zeitgleiche Untersuchungen zu diesem Aspekt, die an dem 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **4a** durchgeführt wurden [56], hatten gezeigt, daß der Einsatz von 1-Piperidinonitril oder Dimethylaminonitril zu einem Produktgemisch führte. Hierbei wurden im Fall des 1-Piperidinonitrils die 2*H*-1,3,2-Diazaphosphole-Wolframkomplexe **33a**, **34a** und auch der 3-(1-Piperidino)-substituierte 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **4c** gebildet [56] (Schema 18). Im Unterschied dazu wurde mit Ethylcyanoformiat selektiv nur der symmetrische C-CO₂Et-substituierte 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **34b** erhalten.



Schema 18: Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** in Gegenwart von 1-Piperidinonitril.

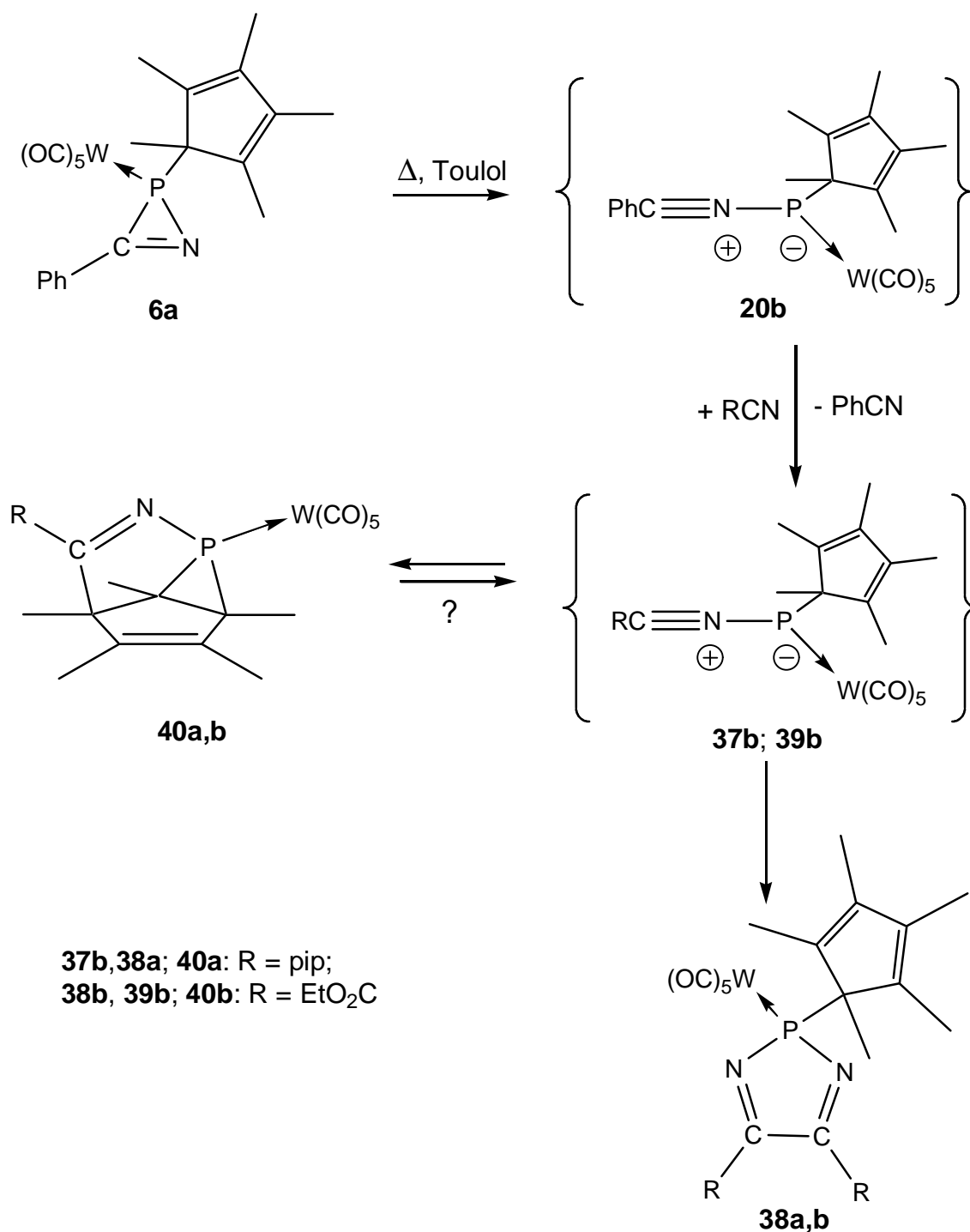
3.4.1 Zweikomponentenreaktionen des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Toluol mit 1-Piperidinonitril und Ethylcyanoformiat

Da die im vorangegangenen Kapitel 3.3 vorgestellte Dreikomponentenreaktion sehr unselektiv verlaufen war, wurde nun versucht durch eine Verringerung der Temperatur und einer Reduzierung der 1-Piperidinonitril-Äquivalente den Reaktionsverlauf zu steuern.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle der Thermolyse (62°C) des Cp^* -substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Gegenwart von zwei Äquivalenten 1-Piperidinonitril ergab ein überraschendes Ergebnis; es bildete sich primär und selektiv ein Produkt mit der ^{31}P -Resonanz bei -45 ppm ($^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 275.1$ Hz) (**40a**), wobei die Umsetzung nach 90 Minuten zu 95% erfolgt war (^{31}P -NMR-Abschätzung). Wurde die Thermolyse jedoch nicht abgebrochen, so bildete sich der Cp^* -substituierte 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **38a** dessen Produktanteil zu Ungunsten des Produktes bei -45 ppm anwächst. Die Verbindung **38a** konnte durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie isoliert und charakterisiert werden (Schema 19).

Ein analoger Reaktionsverlauf wurde ebenfalls bei der kontrollierten Thermolyse des Wolframkomplexes **6a** in Gegenwart von zwei Äquivalenten Ethylcyanoformiat in Toluol beobachtet, da neben dem 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **38b** ein Zwischenprodukt mit einer ^{31}P -NMR-Resonanz im hohen Feld (-34.5 ppm; $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 250.9$ Hz) (**40b**) gebildet wurde, dessen Isolierung durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie jedoch nicht gelang, da die Verbindung sich während der Chromatographie zersetzte. Im Unterschied dazu konnte die Konstitution des Zwischenproduktes **40a** jedoch durch NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen aufgeklärt werden.

Der gesamte Reaktionsverlauf stellt sich demnach vermutlich wie folgt dar. Der erste Schritt ist die 1,3-Dipolbildung von **20b** mit nachfolgender Transylidierung zu den dipolaren Zwischenstufen **37b,39b**. Diese Dipole können einerseits eine intramolekulare [3+2]-Cycloadditionsreaktion mit einer π -Bindung des Cp^* -Rings eingehen, so daß sich die entsprechenden Verbindungen **40a,b** bilden oder andererseits auch mit den Nitrilderivaten die 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexe **38a,b** erzeugen (Schema 19).

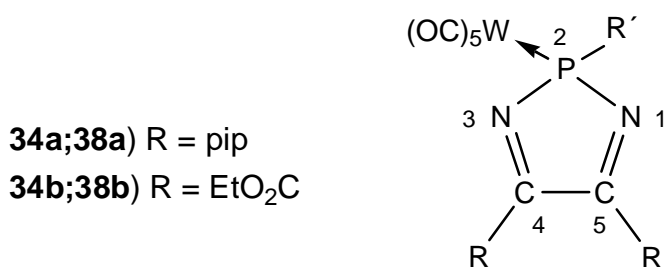


Schema 19: Thermolyse des 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Gegenwart von 1-Piperidinonitril oder Ethylcyanoformiat.

Die Konstitution der 2H-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexe **38a,b** ließ sich sowohl aus den Lösungs-NMR-spektroskopischen als auch aus den massenspektrometrischen Daten ableiten, wobei der 4,5-Bis(1-piperidino)-2H-1,3,2-diazaphosphol-Wolframkomplex **38a** zusätzlich durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte.

In Tabelle 14 sind die spektroskopischen Daten von **38a,b** im Vergleich mit denen der *P*-Bisyl-substituierten Derivate **34a,b** aufgelistet.

Tabelle 14: Ausgewählte ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexe **38a,b** und **34a,b** ^[56] (CDCl_3 ; δ in ppm; J in Hz).



Nr.	R'	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J(\text{P},\text{W})$	$\delta^{13}\text{C } C^{\text{P}}$	$J(\text{P},\text{C})$	$\delta^{13}\text{C } 4/5$	$J(\text{P},\text{C})$
34a ^[56]	$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	133.2	264.3	25.5	3.2	160.7	6.4
34b ^[56]	$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	184.4	252.9	21.4	#	157.1	1.5
38a	Cp^*	137.7	278.1	62.2	8.4	161.6	2.5
38b	Cp^*	186.6	272.9	62.7	4.8	158.2	3.6

nicht aufgelöst.

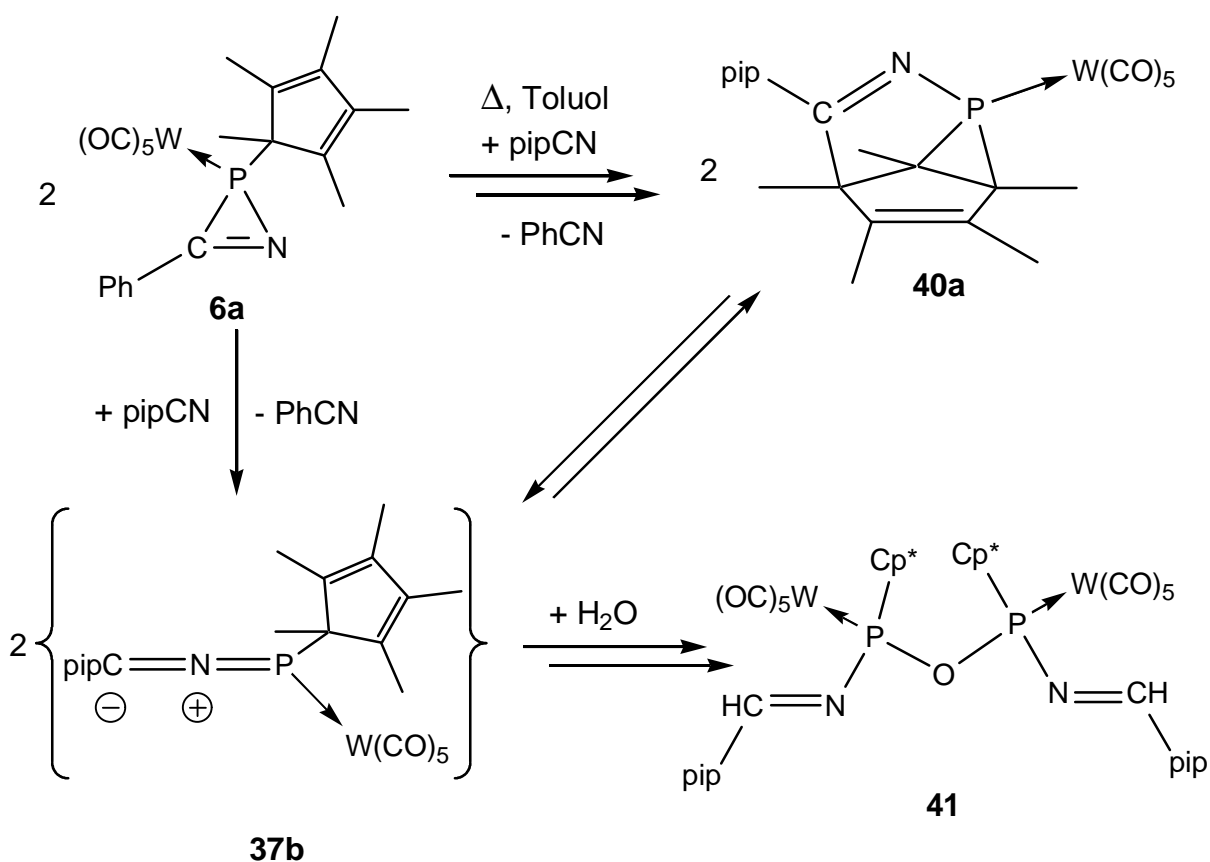
Der Vergleich der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten der 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexe zeigt, daß z.B. die Resonanzen von **38b** und **34b** einen deutlichen Tieffeldshift aufweisen, was auf den elektronischen Einfluß der Ethoxycarbonylgruppen zurückzuführen ist. Auch die Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten zeigen eine deutliche Substituenten-Abhängigkeit. So sind die der Bisyl-substituierten Komplexe **34a,b** etwa um 12 Hz und die der Cp^* -substituierten Komplexe **38a,b** etwa um 6 Hz verschieden.

Die massenspektrometrische Untersuchung z.B. des 4,5-Bis(1-piperidino)-2*H*-1,3,2-diazaphosphol-Wolframkomplexes **38a** zeigt unter Elektronenstoßionisations-Bedingungen den Molekül-Radikalkationenpeak (20%) mit korrektem Isotopenmuster. Der Basispeak konnte dem Fragmentation $[\text{M}-(\text{Cp}^*)]$ zugeordnet werden, kann also auf den Bruch der Cp^* -Phosphor-Bindung zurück geführt werden. Erst hiernach erfolgt die sukzessive Abspaltung von Kohlenmonoxid aus der Wolframpentacarbonylgruppe.

Die NMR-spektroskopischen Experimente zu der Käfigverbindung **40a** erbrachten folgende wichtige Befunde. Die ^{31}P -NMR-Resonanz **40a** ist gegenüber dem 3-(1-Piperidino)-2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **4c** hochfeldverschoben und die Phosphor-Wolfram-

Kopplungskonstante mit 274.9 Hz um etwa 15 Hz geringer ist. Das Signal im Phosphor-Protonen-gekoppelten ^{31}P -Spektrum spaltet zu einem Quartett auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett (^{13}C : $\delta = 179.0$; $J(\text{P},\text{C}) = 5.7$ Hz) das Vorhandensein einer Imino-Gruppe an; weiterhin wurden zwei Resonanzen im Bereich olefinischer Kohlenstoffatome und drei Resonanzen für die sp^3 -Kohlenstoffatome des Cp^* -Substituenten. Die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindung beruht auf der Basis von ein- und zwei-dimensionalen 2D- $[\text{}^1\text{H},^{13}\text{C}]$ -HMQC-^[77] und -HMBC-Spektren^[77] sowie durch die Auswertung der $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Kopplungen mit dem Phosphoratom.

Bei Versuchen, Verbindung **40a** gezielt darzustellen, konnte ein unerwartetes Produkt isoliert und charakterisiert werden; es handelt sich hierbei um den acyclischen dinuclearen Wolframkomplex **41** (Schema 20). Der Konstitutionsvorschlag für diese Verbindung leitet sich aus den Lösungs-NMR-Untersuchungen ab und wurde durch das Ergebnis einer Einkristallröntgenstrukturanalyse für den Festkörper bestätigt. Die ^{31}P -NMR-Daten des dinuclearen Komplexes **41** ($\delta = 156.0$) sind in Hinblick auf die Symmetrie des Moleküls und die Heterokernkopplungen interessant, da hierdurch auf den ersten Blick ein einfaches Spinsystem vorzuliegen schien, dann jedoch als $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem erkannt wurde. Demnach konnten auch die ^{13}C -NMR-Spektren nur ansatzweise ausgewertet werden.



Schema 20: Abfangreaktion des Komplexes **37b** mit Wasser.

3.4.2 Diskussion der Molekülstruktur des 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexes **38a**

Die Einkristallröntgenstruktur der Verbindung **38a** ergab einige interessante Befunde.

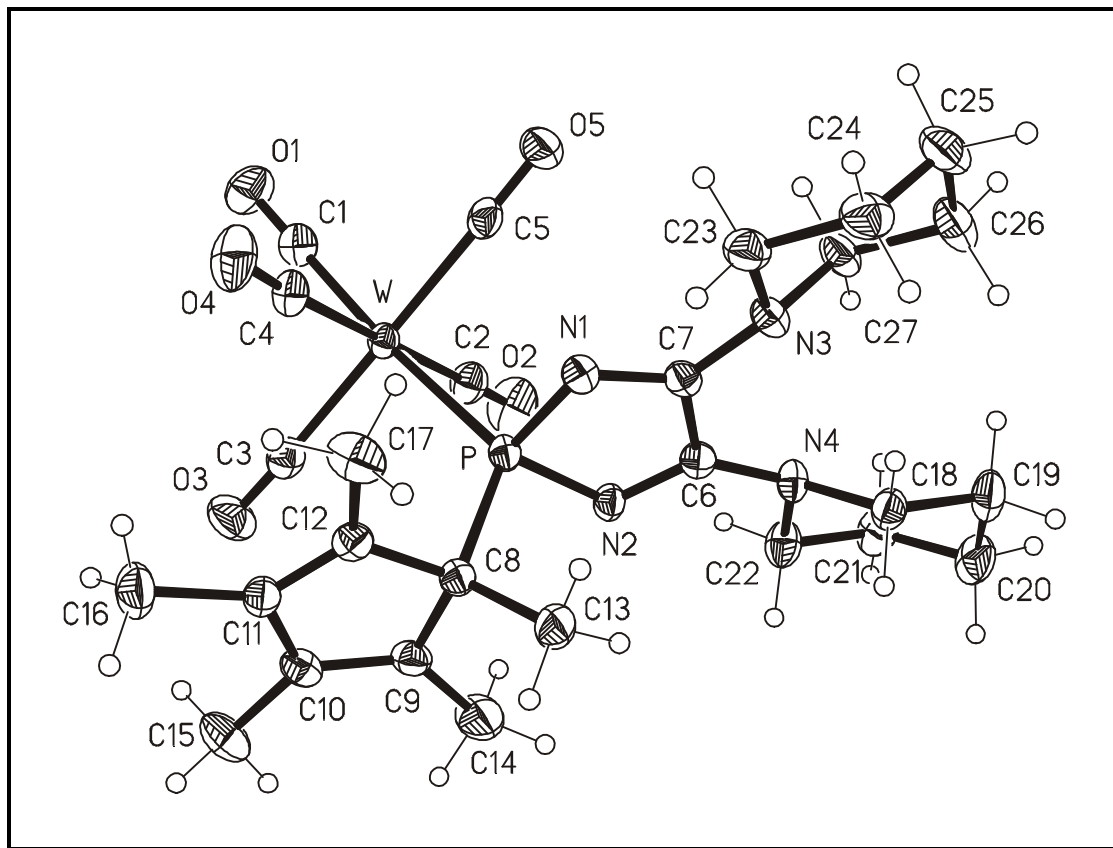


Abbildung 13: Molekülstruktur des 4,5-Bis(1-piperidino)-2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexes **38a** (cmfour).

Der fünfgliedrige Ring im Komplex **38a** ist nahezu planar, die Abweichung beträgt 3 pm von der besten Ebene. Das charakteristische Strukturmerkmal sind die lokalisierten C-N-Doppelbindungen. Die endocyclischen Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen N(1)-C(7) und N(2)-C(6) mit 129.5(3) pm und 130.0(9) pm liegen im typischen Bereich. Die Ebenen [C(23)-N(3)-C(24)] und [C(18)-N(1)-C(22)] weisen jeweils interplanare Winkel zum fünfgliedrigen Ring von 31° bzw. 32° auf. Auffallend sind die kurzen exocyclischen Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit N(1)-C(7) und N(2)-C(6) von 129.5(3) pm und 130.0(3) pm; die Winkelsummen der Atome N(3) mit 347.5° und N(4) mit 346.4° deuten zusammen auf eine schwache Wechselwirkung der Stickstoff-lone-pairs von N(3) und N(4) und der C-N- π -Bindung hin. Die Wolfram-Phosphor-Bindungslänge von 249.67(7) pm und die Winkelsumme von ($\Sigma [P_{PR3}] = 304^\circ$) der Verbindung sind sehr ähnlich zu der analogen *P*-Bisyl-substituierten Verbindung **34a** [78]. Das

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen (in [pm]) und -winkel (in [°]) der Verbindungen **38a**.

Bindungslängen			
W-(C1)	200.3(3)	C(1)-O(1)	114.6(3)
P-C(8)	187.7(2)	C(6)-C(7)	153.6(3)
P-N(1)	170.4(2)	P-N(2)	170.6(2)
N(1)-C(7)	129.5(3)	N(2)-C(6)	130.0(3)
Bindungswinkel			
W-P-C(8)	123.68(8)	P-N(1)-C(7)	107.59(17)
N(1)-P-N(2)	97.62(10)	P-N(2)-C(7)	107.65(17)

3.4.3 Diskussion der Molekülstruktur des Zweikernkomplexes **41**

Die Röntgenstrukturanalyse zeigte eine typische C_2 -Symmetrie der Verbindung **41**, darüber hinaus jedoch nur wenig Besonderheiten. Die Struktur werden verglichen mit den Daten der {Pentacarbonyl[(bis(trimethylsilyl)methyl)-*N*-(2-(1-piperidino)imino)-phenylcarboxylat-phosphan- κ P]} wolfram(0)^[56] (**42**).

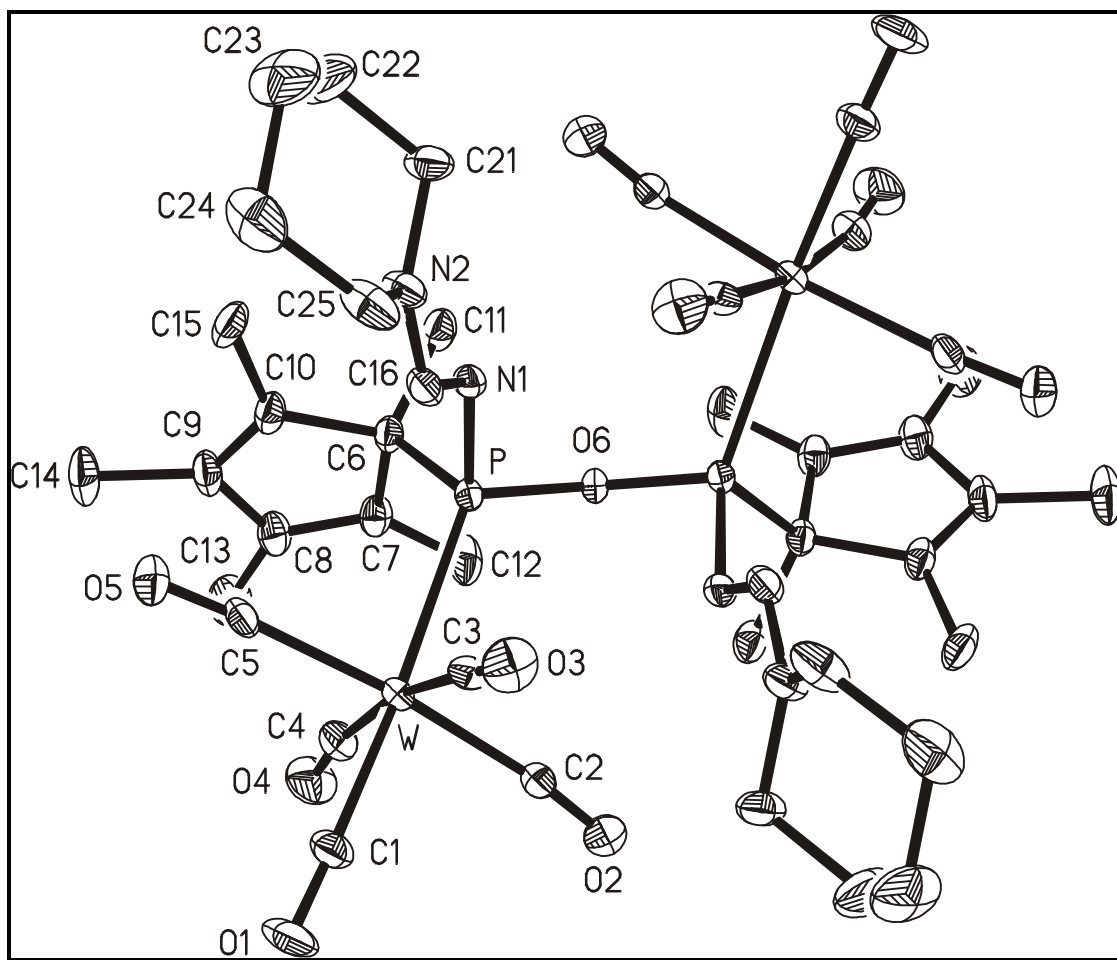


Abbildung 14: Molekülstruktur des dinuclearen Komplexes **41** (gnurps).

Es liegt ein aufgeweiteter P-O(6)-P'-Winkel von $131.2(3)^\circ$ und eine überraschend lange Phosphor-Wolfram-Bindung von $255.61(15)$ pm vor ^[71]. Grund hierfür ist möglicherweise die sterische Überfrachtung des Phosphorzentrums durch die Cp*-Gruppe und des Pentacarbonylwolfram-Fragmentes.

In beiden Strukturen zeigt der Wolframpentacarbonylsubstituent am Phosphor die erwartete leicht verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre. Die größte Abweichung vom idealen Winkel ist für die Werte zu erkennen, an denen die Bindung zum Phosphor beteiligt ist: **42**: $86.80(5)^\circ$ C(3)-W-P; $89.18(5)^\circ$; **41** $88.04(17)^\circ$ C(5)-W-P, $90.36(17)^\circ$ C(3)-W-P).

Die Winkel am verbrückenden Sauerstoffatom O(6) in Komplex **41** sind mit $118.38(8)^\circ$ W-P-O(6) bzw. mit $131.2(3)^\circ$ P-O(6)-P' gegenüber den Carboxylatsauerstoffwinkel um etwa 8° aufgeweitet. Der Winkel des Imino-Gruppe des Phosphors $121.6(4)^\circ$ C(16)-N(1)-P ist gegenüber $119.57(12)^\circ$ C(14)-N(1)-P nur geringfügig aufgeweitet. Die N=C-Bindungslängen liegen in beiden Komplexen um 130 pm, sie sind somit leicht verkürzt (C(sp²)-N 135.5 pm [79]), dieses spricht für eine elektronische Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am N(2)-Atom mit dem Imino- π -System. Die Situation des Stickstoffs des 1-Piperidinorings ist vergleichbar mit der Situation im Komplex **42**, in der ebenfalls das Stickstoffatom trigonalplanar angeordnet vorlag. Die P-N-Bindungsabstände liegen in beiden Komplexen bei 166 pm im erwarteten Bereich.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen in [pm] und –winkel (in [°]) der Verbindungen **41**.

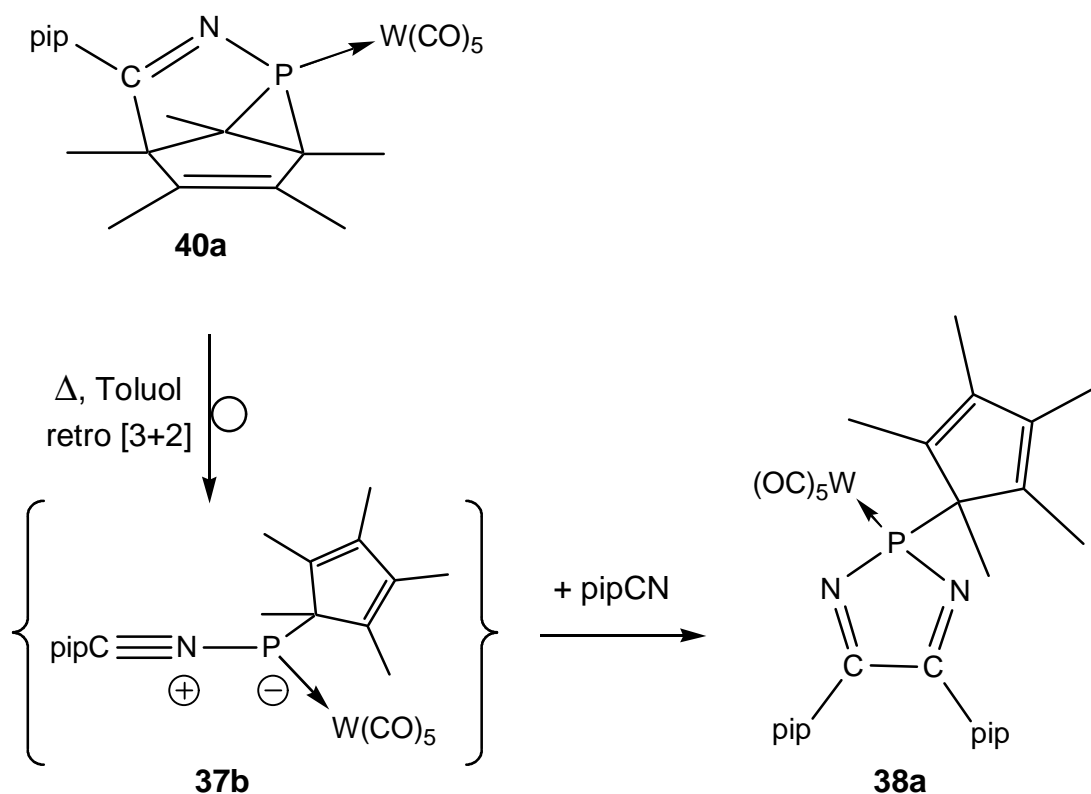
Bindungslängen		Bindungswinkel	
W-(C1)	200.3(7)	W-P-C(6)	114.88(19)
C(1)-O(1)	113.5(7)	N(1)-P-C(6)	100.7(3)
P-C(6)	188.1(6)	P-N(1)-C(16)	121.6(4)
P-N(1)	167.1(5)	P-O(6)-P'	$131.2(3)^\circ$
N(1)-C(16)	130.8(7)		

3.5 Ungewöhnliche „Dreikomponentenreaktionen“ - Folgereaktionen des Komplexes 40a

Da nach bisherigen Befunden (siehe Kapitel 3.4.1) die polycyclische Verbindung **40a** Precursoreigenschaften für den Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplex **37b** zu besitzen scheint, wurde beschlossen, deren Ringöffnungsreaktivität in Gegenwart von Nitril- und Alkinderivaten weiter zu untersuchen.

3.5.1 Thermolyse des Komplexes 40a in Gegenwart von 1-Piperidinonitril.

Um diese gezielte Untersuchungen durchführen zu können, wurde Verbindung **40a** gezielt durch Thermolyse des Cp*-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Toluol in Gegenwart von nur einem Äquivalent 1-Piperidinonitril dargestellt. Die Verbindung **40a** wurde in Toluol und in Gegenwart von 1-Piperidinonitril thermisch belastet, wobei sich der 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **38a** selektiv bildete.



Schema 21: Thermolyse der Verbindung **40a** in Gegenwart von 1-Piperidinonitril.

Als eine Erklärung für diese Reaktion ist die Rückbildung des Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexes **37b** und nachfolgende Abfangreaktion mit dem entsprechenden 1-Piperidinonitril zu dem 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **38a** in Betracht zu ziehen (Schema 21).

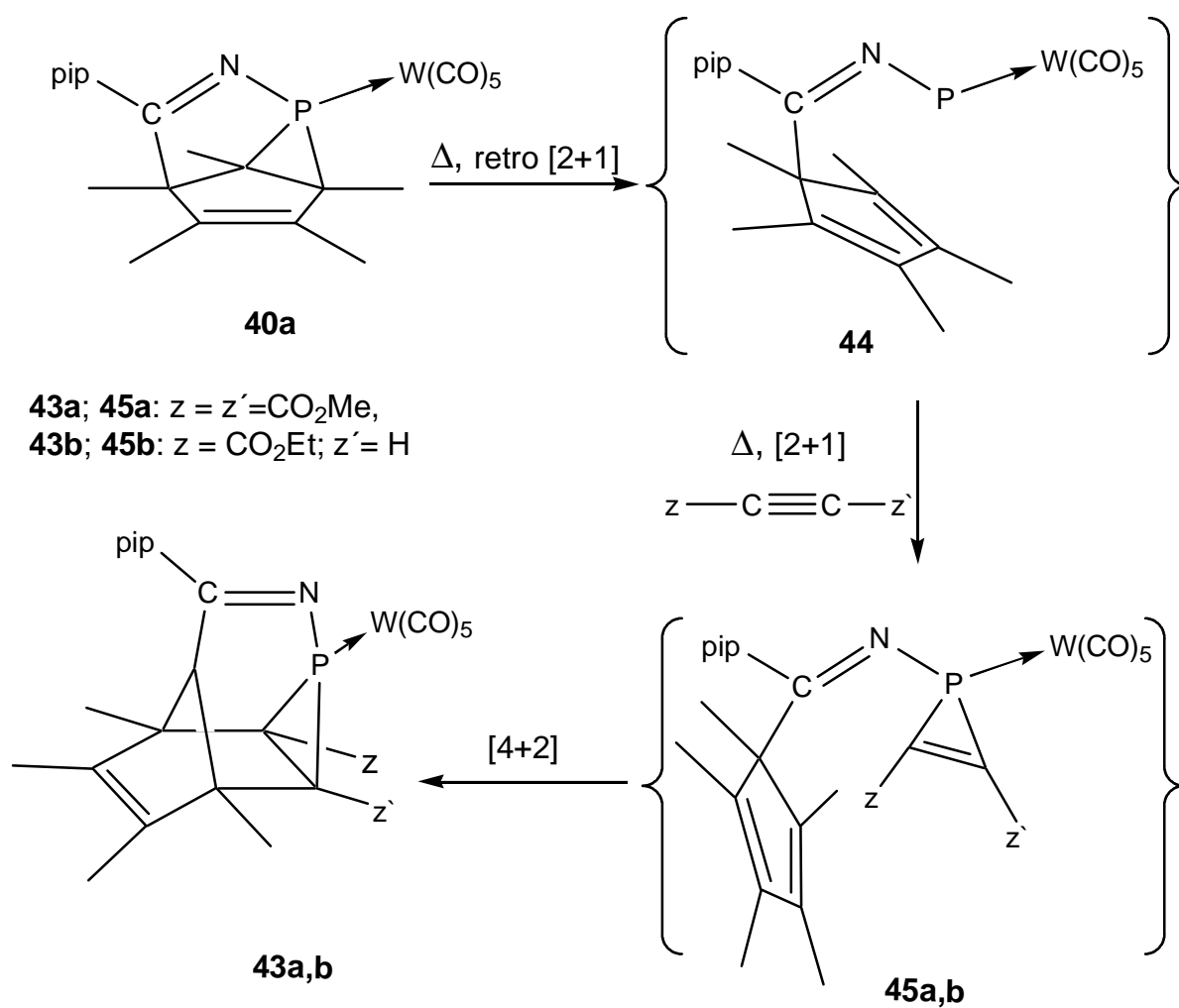
An diesem Ergebnis ist besonders interessant, daß mit Komplex **40a** ein neuer Zugang für den hochreaktiven Komplex **37b** eröffnet wurde, d.h. Komplex **40a** kann auch als Lagerform von **37b** angesehen werden.

3.5.2 Thermolyse des Komplexes 40a in Gegenwart von DMAD oder Propiolsäureethylester.

Die Thermolyse-Untersuchungen der reinen Verbindung **40a** in Gegenwart von DMAD unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen führte überraschenderweise nicht wie geplant zum entsprechenden 2*H*-1,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex, sondern zu der neuen kompliziert aufgebauten Käfigverbindung **43a**, deren Konstitution erst durch das Ergebnis einer Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig abgesichert werden konnte.

Auch im Fall des Propiolsäureethylesters konnte nur der gleiche Reaktionsverlauf unter Bildung von **43b** festgestellt werden (Schema 22).

Charakteristische NMR-Daten von **43a,b** sind zusammen mit denen von **40a,b** in Tabelle 17 aufgeführt. Im Unterschied zur Reaktion von **40a** mit 1-Piperidinonitril scheint hier nun keine retro-[3+2]-Cycloaddition mehr im ersten Reaktionsschritt vorzuliegen, sondern vielmehr eine retro-[2+1]-Cycloaddition unter Bildung des terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexes **44**. Dieser bildet in einer [2+1]-Cycloaddition mit den Alkinderivaten intermediär die 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplexe **45a,b**, die in einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion rasch zu den Käfigverbindungen **43a,b** abreagieren (Schema 22). Insbesondere der letzte Schritt der vorgeschlagenen Reaktionssequenz ist analog zu dem im Schema 11 (Kapitel 3.2.1).



Schema 22: Thermolyse der Verbindung **40a** in Gegenwart von DMAD oder Propiolsäureethylester.

Die Charakterisierung der Komplexe **43a,b** ergab z.B. als besonderes Merkmal, daß die ^{31}P -NMR-Phosphorresonanzen im Vergleich zu anderen Phosphiran-Komplexen hochfeldverschoben sind [71]. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen mit den Dubletts im Fall von **43a** bei 179.2 ppm ($J(\text{P},\text{C}) = 15.1$ Hz) und **43b** bei 180.2 ppm ($J(\text{P},\text{C}) = 16.1$ Hz) das Vorhandensein der Imino-Gruppe an.

Tabelle 17: Ausgewählte ^{31}P - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Polycylen **40a,b** und **43a,b** (CDCl_3 ; δ in ppm; J in Hz).

Verbindung	$\delta \text{ } ^{31}\text{P}$	$^1\text{J(P,W)}$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C(R1)}$	J(P,C)
40a	-45.0	275.0	179.0	5.7
40a	-34.4	251.0	#	#
43a	-34.3	308.5	179.2	15.1
43b	-34.1	300.1	180.2	16.1

nicht aufgenommen

3.5.3 Diskussion der Molekülstruktur des Käfigproduktes **43a**

Eine der Besonderheiten der Verbindung **43a** ist die Umgebung des Phosphor-Atoms, da es in unterschiedlich großen Ringen eingebaut ist. Als Vergleichsverbindung dient der Komplex **19**, der gleichfalls über eine käfigartig aufgebauten P-Liganden verfügt (Kapitel 3.2.1)

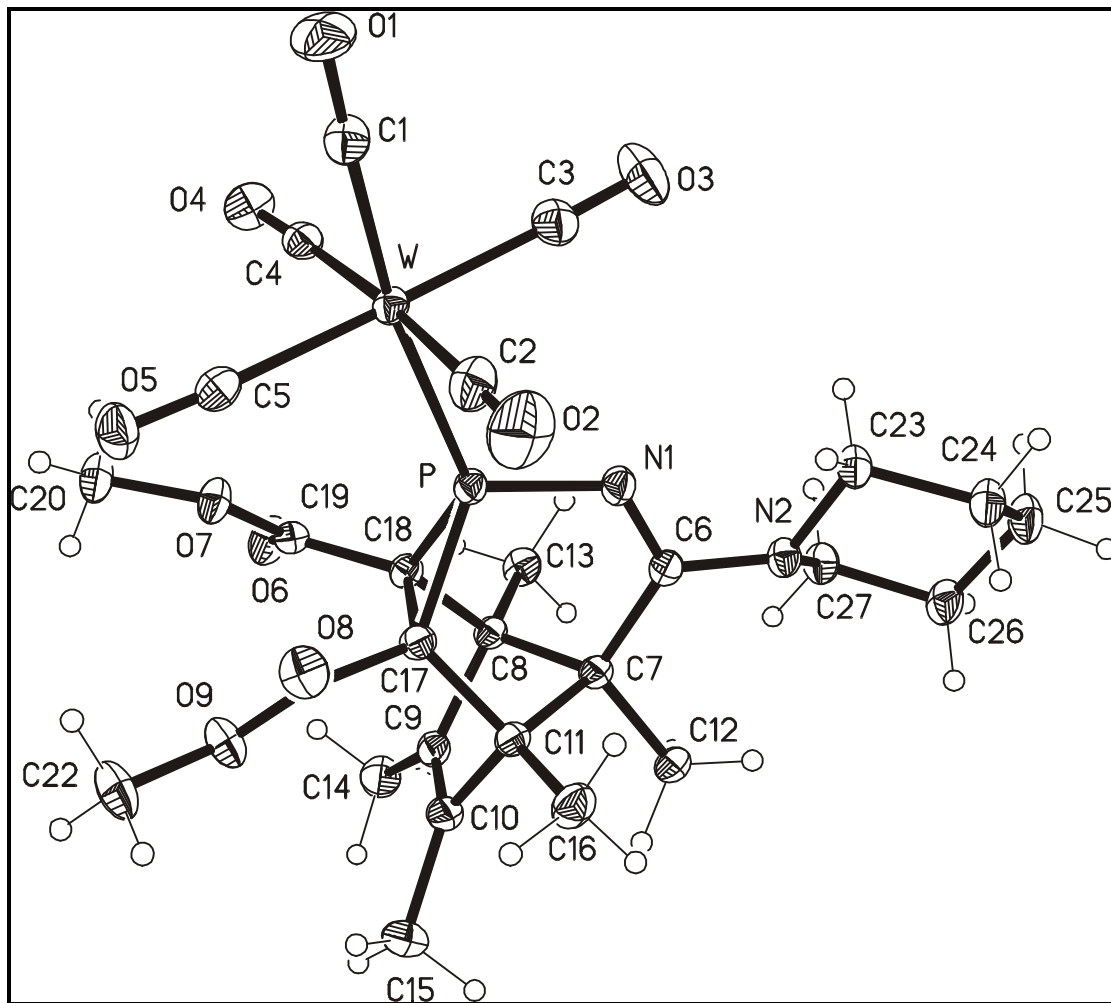


Abbildung 15: Molekülstruktur der Verbindung **43a** im Kristall (jeti).

Die Verbindung **43a** zeigt, daß die *trans*-CO-Bindung im Pentacarbonylwolfram-Fragment mit 198.0(3) pm im Vergleich zu Komplex **19** mit 199.72(19) leicht verkürzt ist. Weiterhin ist eine leichte Verkürzung der W-P-Bindung **43a** mit 247.74(5) gegenüber 245.69(8) in Verbindung **19**. Die Winkelsumme von **43a** ist mit $\Sigma [P_{(PR_3)}] = 263^\circ$ im Vergleich zu **19** $\Sigma [P_{(PR_3)}] = 195^\circ$ deutlich größer.

In Tabelle 18 sind ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **43a** angegeben.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen (in [pm]) und –winkel (in [°]) der Verbindung **43a**.

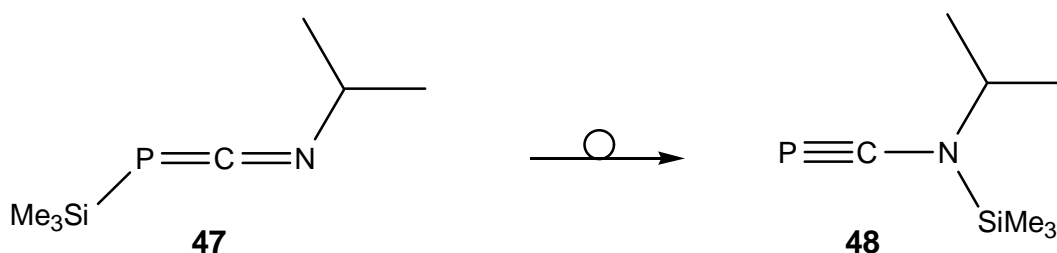
Bindungslängen			
W-(C1)	199.72(19)	P-C(17) kleiner Ring	181.50(18)
C(1)-O(1)	115.1(2)	P-C(18) kleiner Ring	188.96(17)
P-N(1)	165.50(15)	N(1)-C(6)	130.1(2)
C(6)-C(7)	153.6(3)	C(18)-C(17)	154.3(2)
Bindungswinkel			
W-P-N(1)	N(1)-P-C(17)	N(1)-P-C(18)	
114.29(6)	108.12(8)	105.83(7)	

3.6 Zwei- und Dreikomponentenreaktionen der 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a und 6a mit Phosphaalkinen

3.6.1 Kurze Einführung in die Phosphaalkinchemie

Lange wurde angenommen, daß π -Bindungen zwischen Elementen der zweiten und solche einer höheren Periode zu schwach sind, um unter normalen Bedingungen stabil zu sein und damit in der Konsequenz auch die Verbindungen; hieraus resultierte die sogenannte „Doppelbindungsregel“, die in dieser Konsequenz auf Arbeiten von *K. Pitzer* [80] und *R. Mulliken* [81] basiert. Mittlerweile wurde diese Regel durch die Existenz einer Vielzahl von vorher „verbotenen“ $p\pi$ - $p\pi$ -Bindungssystemen unter Beteiligung höherer Hauptgruppenelemente eindeutig widerlegt. Mehrere Übersichtsartikel auf dem Gebiet der sogenannten niederkoordinierten Phosphorverbindungen belegen die rasante Entwicklung in diesem Bereich [82] [83].

Die erste Darstellung eines Phosphaalkins, $P\equiv CH$, beschrieb *T. Gier* [84] im Jahre 1961. Präparative Bedeutung erlangten die Phosphaalkine durch die Hexamethyldisiloxan-Eliminierung an Phosphaalkenen, die *G. Becker et al.* [85] 1981 vorstellten; *M. Regitz et al.* erweiterten diese Route nochmals beträchtlich [86] [87] [88]. Durch Untersuchungen von *R. Appel et al.* [89] zur 1,3-Trimethylsilyl-Verschiebung (Schema 23) konnte das erste kinetisch stabilisierte Aminophosphaalkin-Derivat **48** dargestellt werden.



Schema 23: Darstellung des Aminophosphaalkins **48** durch 1,3-Trimethylsilyl-Verschiebung nach *R. Appel* [89].

Einer der jüngsten Beiträge zur Darstellung heteroatomsubstituierter Derivate ist die Darstellung von Triisopropylsiloxymethylidinphosphan [90]. Neben diesen neutralen Derivaten wurde auch über zwei anionische Systeme, $(P\equiv CO^-)$ [91] und $(P\equiv CS^-)$ [92], sowie über ein kationisches System, $(P\equiv CP(PNMe_2)_3^+)$ [93], berichtet.

So wird z.B. die Stabilität von Aminophosphaalkinen auch durch eine π -Elektronen-delokalisierung über mehrere Atomzentren erklärt, was durch verschiedene mesomere Grenzstrukturen gezeigt werden kann (Abbildung 16).

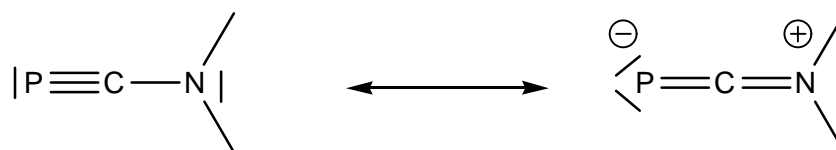


Abbildung 16: Mesomere Grenzstrukturen von Aminophosphaalkinen.

Eine ausgeprägte Beteiligung der rechten Grenzstruktur am Grundzustand von Aminophosphaalkinen kann aus röntgenstrukturanalytischen Befunden abgeleitet werden ^[94]. So ist z.B. im Derivat **48** die C-N-Bindung verhältnismäßig kurz (131.9 pm), die P-C-Bindung lang (156.4 pm) und der PCN-Winkel ist mit 179° nahezu linear ^[95], was auf eine sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs hinweist.

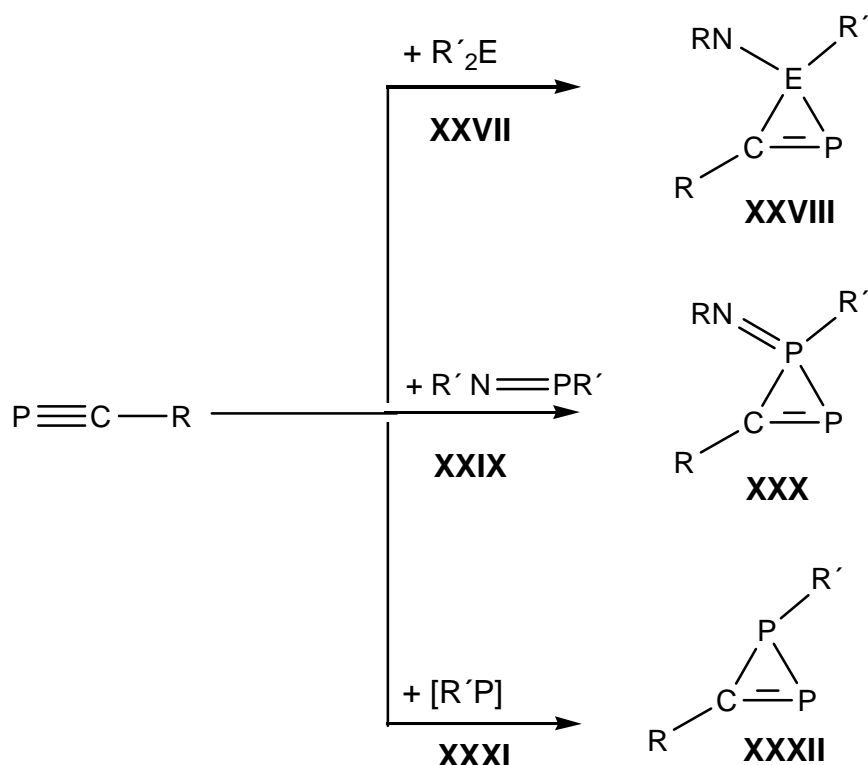
Die Beständigkeit vieler $\sigma^1\lambda^3$ -Phosphaalkin-Derivate unter Normalbedingungen wird entweder durch kinetische Stabilisierung mittels sterisch anspruchsvollen Substituenten (z.B. *tert*-Butyl-, Adamantyl-, Mesityl-) oder durch thermodynamische Stabilisierung infolge mesomerer Wechselwirkung mit dem P-C- π -System erreicht. *Bertrand et al.* ^[96] berichteten auch über die intermediäre Bildung von $\sigma^1\lambda^5$ -Phosphaalkinen sowie über einige Derivate.

Die Chemie der $\sigma^1\lambda^3$ -Phosphaalkine wird im wesentlichen durch die Reaktivität der Phosphor-Kohlenstoff-Dreifachbindung bestimmt, es sind jedoch z.B. auch end-on-koordinierte Phosphaalkin-Metallkomplexe ^[97] bekannt. In Analogie zur Additionschemie von Alkinen und Alkenen zeigen Phosphaalkine vielfältige Additionsreaktionen, z.B. 1,2-Additionen, [2+1]-Cycloadditionen, [3+2]-Cycloadditionen, [2+2]-Cycloadditionen, [4+2]-Cycloadditionen und En-Reaktionen, wobei synthetisch-präparative und theoretische Aspekte in verschiedenen Übersichtsartikeln ^[98] und Buchbeiträgen ^[30] zusammengefasst wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit sind mit den kinetisch stabilisierten Derivaten **49a** ^[99], **b** ^[99] und dem mesomeriestabilisierten Derivat **48** ^[100] zwei verschiedene Typen von Phosphaalkinen als Reaktionspartner in Cycloadditions-Reaktionen näher untersucht worden.

Weiterhin wurde das [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan ^[8] **3** in diese Untersuchungen miteinbezogen, da es zum einen den stereoelektronischen Vergleich mit einem anderen P-C- π -System gestattet und zum anderen die Verwendung dieser Verbindung in der Literatur in vielen Cycloadditions-Reaktionen als ein Synthesäquivalent des kurzlebigen Derivats $P\equiv C-SiMe_3$ ^[101] beschrieben wurde.

Im folgenden ist der Kenntnisstand zu [2+1]-Cycloadditions-Reaktionen von Phosphaalkinen mit Singulett-Carben-artig reagierenden Spezies kurz zusammengefasst.



Schema 24: [2+1]-Cycloadditions-Reaktionen von Phosphaalkinen.

So reagieren Phosphaalkine mit Verbindungen von Typ R_2E (**XXVII**), wie Singulett-Carbene [102], Silylene[103] oder Germylene[104], zu den korrespondierenden Dreiringsystemen vom Typ **I**, die eine Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung im Ringsystem enthalten (Schema 24). Im Jahr 1989 berichten *E. Niecke et al.* über die Synthese der ersten $\sigma^4\lambda^5\sigma^2\lambda^3$ -**50** [105] (Typ **XXX**) und $\sigma^3\lambda^3,\sigma^2\lambda^3$ -1*H*-Diphosphirene **51** [106] vom Typ **XXXII**, wobei im ersten Fall ein Iminophosphan und im zweiten Fall, zumindest formal ein Phosphiniden an ein Phosphaalkin addiert wurden. Auch kationische $\sigma^4\lambda^5$ -1*H*-Diphosphirene **52** [107] [108] sowie ihre Umwandlung in 2*H*-Diphosphirene **53** [109] wurden beschrieben. Vergleichbare stabile sauerstoff- oder schwefelhaltige-Ringsysteme des Phosphors sind bislang unbekannt.

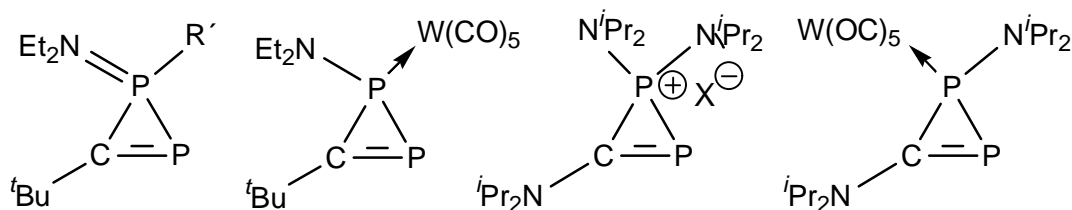
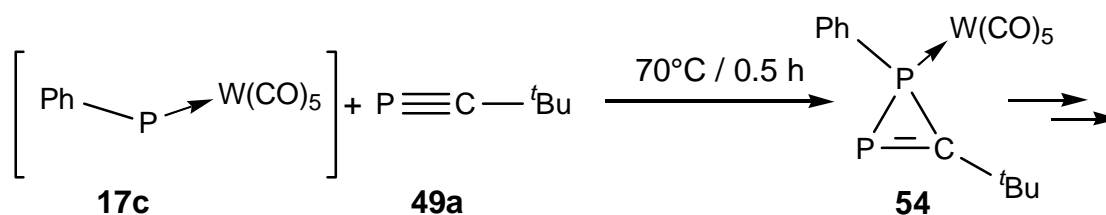


Abbildung 17: Literaturbekannte Diphosphiren-Derivate.

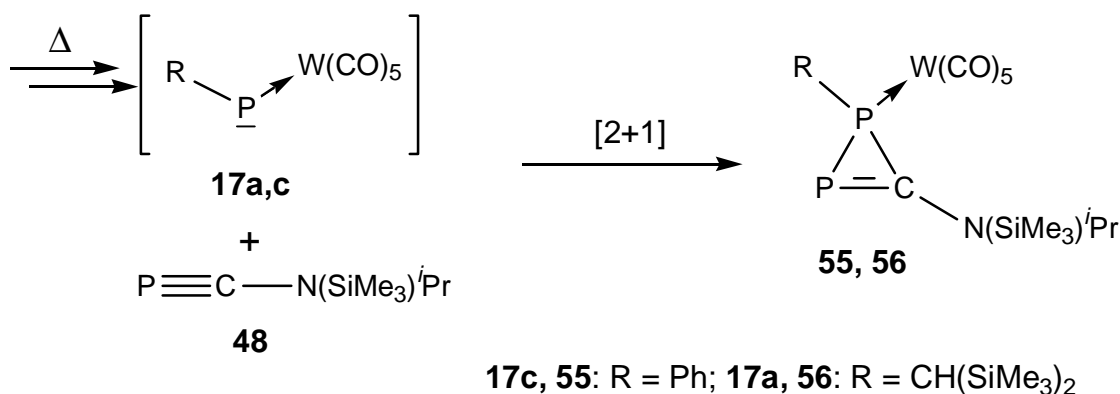
F. Mathey und *M. Regitz* gelang mit **54**, durch Umsetzung eines intermediär erzeugten Phenylphosphandiyl-Wolframkomplexes **17c** in Gegenwart eines Phosphaalkins, die

Darstellung des ersten 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes, der in Lösung durch NMR-Untersuchungen charakterisiert wurde, aber bei Raumtemperatur nicht beständig war und komplizierte Folgereaktionen einging ^[110] (Schema 25).



Schema 25: Reaktion des Phenyl-substituierten terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexes **17c** mit dem Phosphaalkin **49a** ^[110].

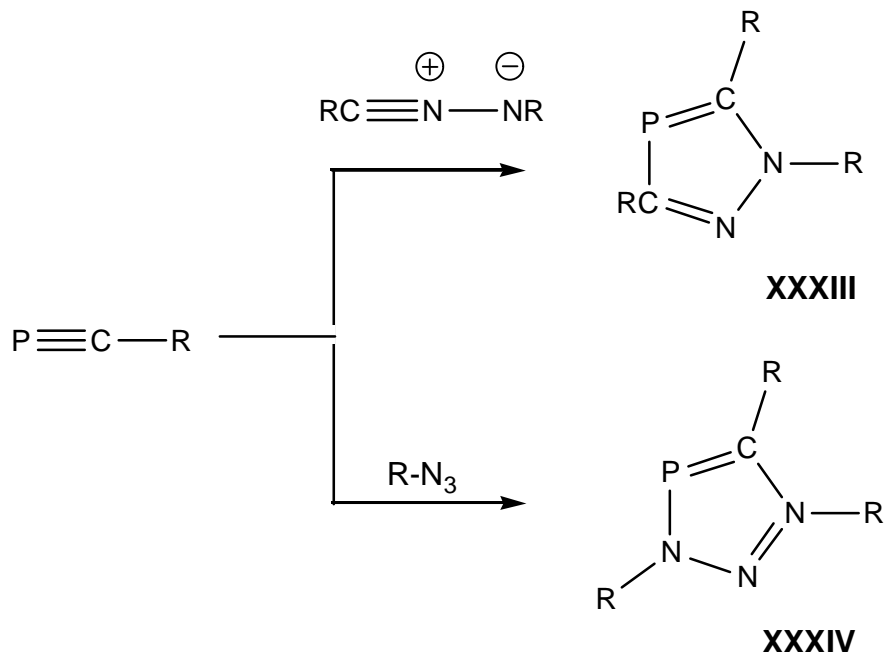
Den ersten stabilen 1*H*-Diphosphiren-Komplex **55** beschrieben 1993 *F. Mathey* und *R. Streubel et al.*, wobei sie einen Phenyl-substituierten terminalen Phosphandiyl-Komplex (**17c**) mit $\text{P} \equiv \text{C}-\text{N}(i\text{Pr})\text{SiMe}_3$ umsetzten ^[111]. 1995 konnte ein weiteres stabiles Komplexderivat **56** unter Verwendung von $\text{P} \equiv \text{C}-\text{N}(i\text{Pr})\text{SiMe}_3$ dargestellt werden ^[112] (Schema 26); wurde in diesem Fall jedoch $\text{P} \equiv \text{C}-t\text{Bu}$ verwendet, so konnte der intermediär gebildete 1*H*-Diphosphiren-Komplex nicht isoliert werden. Stattdessen wurde der erste 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplex **57a** erhalten (vgl. Schema 28).



Schema 26: Darstellung der aminosubstituierten 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexe **55** ^[111] und **56** ^[112].

Neben [2+1]-Cycloadditionsreaktionen sind insbesondere auch [3+2]-Cycloadditionsreaktionen von großem synthetischen Interesse, da sie einen neuen Zugang zu ungesättigten Fünfring-P-Heterocyclen ermöglichen, wodurch häufig auch neue ungewöhnliche Ringsysteme dargestellt werden konnten. Beispielfür eine Vielzahl von Reaktionen von 1,3-Dipolen des Nitrilium-Betain-Typs und verwandten Verbindungen seien hier nur Reaktionen von Nitrilimininen und Aziden genannt (Schema 27). So konnten z.B.

Diazaphospholderivate vom Typ **XXXIII** [30] und Triazaphospholderivate vom Typ **XXXIV** [30] synthetisiert werden (Schema 27).



Schema 27: Reaktionen von Phosphaalkinen mit Nitrilimininen [30] und Aziden [30].

3.7 Zweikomponentenreaktion der 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a,6a mit den Phosphaalkinen 49a,b

Entsprechend der Schrägbeziehung der Elemente Phosphor und Kohlenstoff im Periodensystem besteht zwischen den Alkinen und Phosphaalkinen eine engere Verwandtschaft als zwischen Alkinen und Nitrilen, was durch vielfältige theoretische und experimentelle Befunde belegt ist. So zeigen z.B. Alkine und Phosphaalkine (nach IUPAC: Alkylidenphosphane) eine ausgeprägte Verwandtschaft ihrer Cycloadditions-Reaktivität.

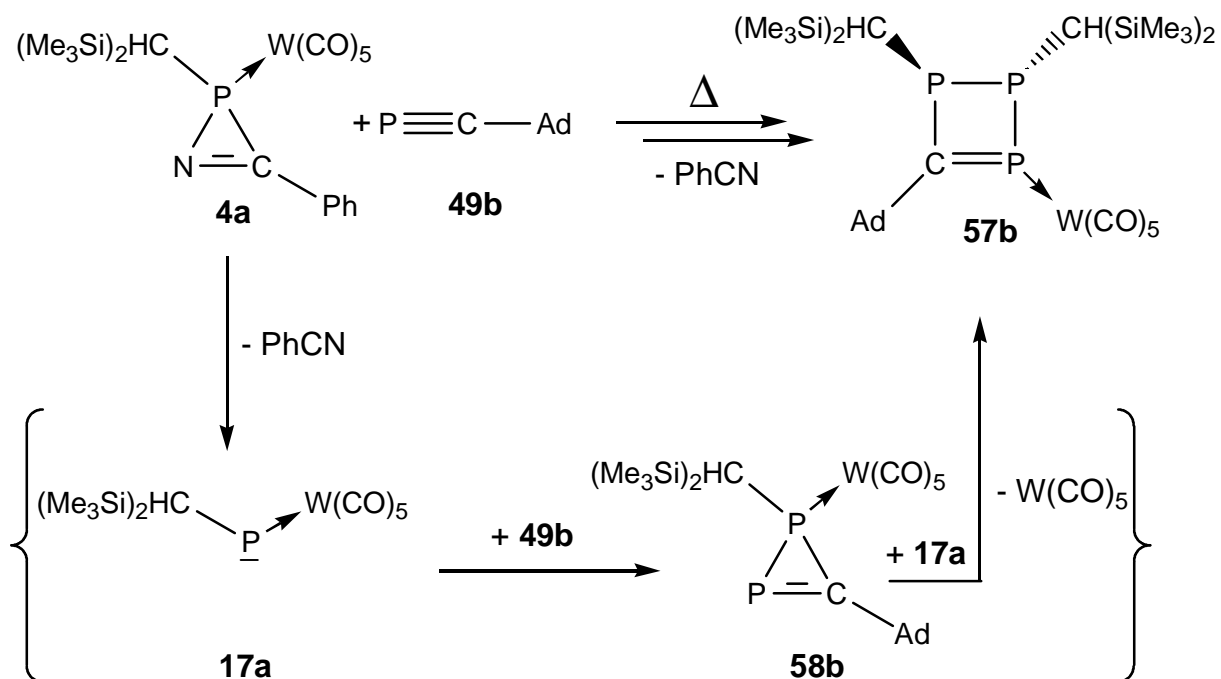
Daher erschien es auch in dem vorliegenden Fall als naheliegend, unter den oben beschriebenen Bedingungen der [2+1]-Cycloadditionsreaktionen (Kapitel 3.2), die Abfangreaktionen der elektrophilen terminalen Phosphandiyl-Metallkomplexe **17a,b** zu untersuchen, wobei anstelle von Alkinen (siehe Kapitel 3) Phosphaalkine als Abfangreagenzien verwendet werden sollten. Weiterhin erschien es interessant, die Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe **20a,b** in Gegenwart unterschiedlicher Phosphaalkine zu erzeugen und zur Reaktion zu bringen, wodurch ungesättigte fünfgliedrige

Phosphorheterocyclen-Komplexe zugänglich werden könnten, die drei Heteroatome im Ringgerüst enthalten. Diese Reaktionen werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

3.7.1 Zweikomponentenreaktionen des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** mit dem Phosphaalkin **49b**

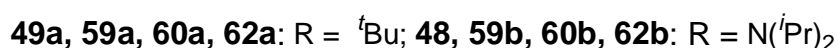
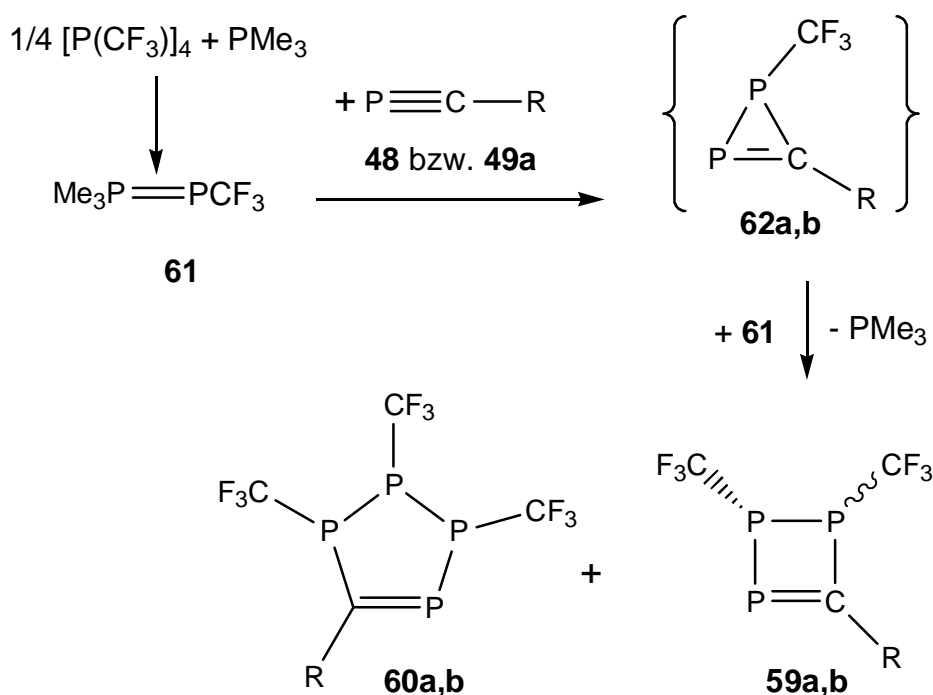
Elementorganische Verbindungen, die die *tert*-Butyl- oder 1-Adamantyl-Gruppe beinhalten, weisen im allgemeinen recht ähnliche Eigenschaften z.B. hinsichtlich Stabilität und Löslichkeit der Verbindung auf. Die Reaktivität an den jeweiligen Zentren, die diese Gruppe tragen, sind zwar nahezu identisch, dennoch ist in solchen Fällen mit Unterschieden zu rechnen, wenn die Verbindungen mit räumlich sehr weit ausladenden Gruppen, wie im vorliegenden Fall die Bis(trimethylsilyl)methyl- und die Wolframpentacarbonylgruppe, an der Reaktion beteiligt sind, da die voluminösere 1-Adamantylgruppe stärkere sterische Wechselwirkungen zeigen sollte. Daher ist zu untersuchen, welche Bedeutung der 1-Adamantylgruppe im Hinblick auf Stabilität und Folgereaktion intermediär gebildeter 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexe zukommt.

Belastete man den 2-Bisyl-2*H*-azaphosphiren-Wolframkomplex **4a** thermisch in Gegenwart von zwei Äquivalenten des 1-Adamantylphosphaalkins **49b**, so stellte man jedoch wiederum nur die Bildung des 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplexes **57b** fest, welcher in guten Ausbeuten isoliert werden konnte. Die Bildung des Wolframkomplexes **57b** kann formal durch die Einschubreaktion des terminalen Phosphandiyl-Komplexes **17a** in die P-P-Bindung des 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes **58b** unter nachfolgendem Verlust einer W(CO)₅-Gruppe beschrieben werden (Schema 28).



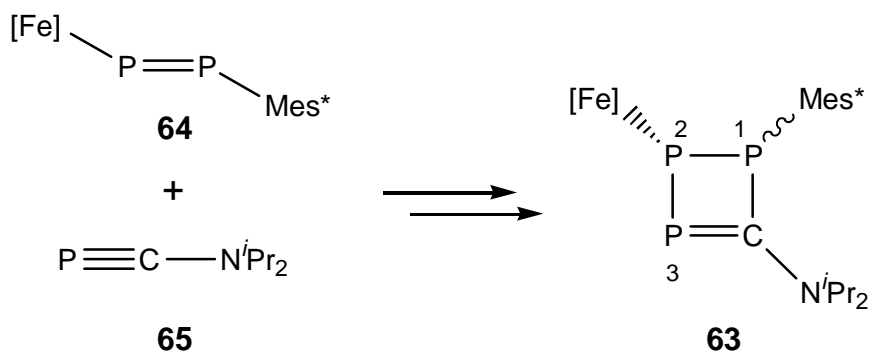
Schema 28: Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** in Toluol in Gegenwart von Phosphaalkin **49b**.

Interessanterweise veröffentlichten 1996 hierzu ungefähr zeitgleich *J. Grobe et al.* die Darstellung der 1,2-Bis(trifluormethyl)-1,2-dihydro-1,2,3-triphosphete **59a,b** ^[113] und schlugen als einen möglichen Reaktionsweg die intermediäre Bildung der 1*H*-Diphosphirene **62a,b** vor, wobei sich nachfolgend eine reaktive CF₃P-Gruppe in die P-P-Bindung einschibt; ein weiterer Einschub einer CF₃P-Gruppe in eine der P-P-Bindung der 1,2-Bis(trifluormethyl)-1,2-dihydro-1,2,3-triphosphet-Derivate **59a,b** ergibt formal die phosphorreichen Nebenprodukte **60a,b**.



Schema 29: Vorschlag zur Bildung der 1,2-Bis(trifluormethyl)-1,2-dihydro-1,2,3-triphosphete **59a,b** ^[113].

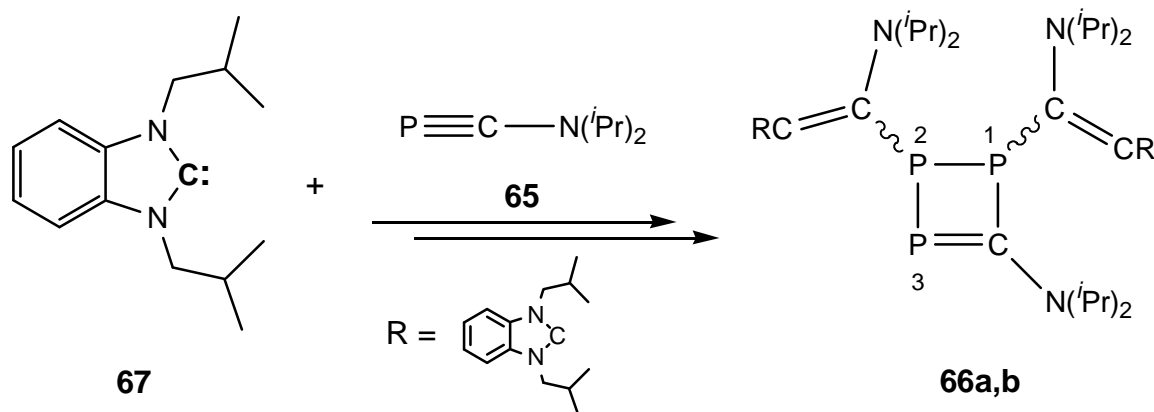
Einen alternativen Zugang zu dem 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Ringgerüst beschrieben *J. Grobe* und *L. Weber* im Jahre 1998; die Umsetzung des Ferriodiphosphens **63** mit dem Phosphaalkin **64** ergab den Eisenkomplex **65** ^[114]. Als Reaktionsmechanismus wurde eine thermische [2+2]-Cycloaddition zwischen dem Diphosphen-Komplex **63** und dem Phosphaalkin **64** vorgeschlagen (Schema 30).



63, 64: $[\text{Fe}] = \text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2)$; $\text{Mes}^* = (2,4,6\text{-tri}(\text{tert-butyl})\text{phenyl})$

Schema 30: Darstellung des 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Eisenkomplexes **63** durch thermische [2+2]-Cycloaddition ^[114].

Einen neuen, völlig überraschenden Zugang beschrieben kürzlich *E. Hahn et al.* ^[115]. Sie untersuchten die Reaktivität des annellierten *N*-heterocyclischen Carbens $\{N,N'\text{-Bis}(2,2\text{-dimethylpropyl})\text{benzimidazolin-2-yliden}\}$ (**67**) gegenüber dem Phosphaalkin **65** und erhielten als Endprodukte die luftempfindlichen isomeren 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Derivate **66a,b**. Als Reaktionsmechanismus wurde die intermediäre Bildung eines 2*H*-Diphosphirens postuliert, wobei jedoch dessen spektroskopischer Nachweis nicht gelang.

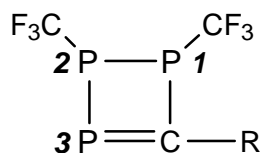


Schema 31: Synthese des 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Derivates **66a,b** ^[115].

Die ^{31}P -NMR-Resonanzen des AMX-Spinsystems und die ^{13}C -NMR-Daten des Ringkohlenstoffatoms der Triphosphet-Wolframkomplexe **57a,b** sind in Tabelle 22 aufgeführt, wobei die $J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstanten durch 2D-NMR-Experimente sowie die $J(\text{C,P})$ -Kopplungskonstanten durch gezielte Phosphorentkopplung bestimmt wurden. Zum Vergleich

sind die Daten der literaturbekannten Derivate **59a,b**, **63**, **66** in den nachfolgenden Tabellen mit aufgeführt.

Tabelle 19: Ausgewählte ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten (nur Ringatome) (δ in ppm) und $J(\text{P},\text{X})$ -Kopplungskonstanten (J in Hz) der 1,2-Bis(trifluormethyl)-1,2-dihydro-1,2,3-triphosphete **59a,b** [113].



R	$\delta ^{31}\text{P}^3$	$J(\text{P}^3\text{-P}^2)$	$\delta ^{31}\text{P}^2$	$J(\text{P}^3\text{-P}^1)$	$\delta ^{31}\text{P}^1$	$J(\text{P}^2\text{-P}^1)$
59a $t\text{Bu}$	311.3	186.6	-18.2	50.1	-100.7	182.4
59b $\text{N}(i\text{Pr})_2$	117.5	195.1	7.7	44.2	-111.6	106.8
R	$\delta ^{13}\text{C}_{\text{Ring}}$	$J(\text{P},\text{C})$	$J(\text{P},\text{C})$	$J(\text{P},\text{C})$		
59a $t\text{Bu}$	228.7	68.3	40.1	18.0		
59b $\text{N}(i\text{Pr})_2$	185.4	81.7	24.8	15.4		

Vergleicht man die Beträge der einzelnen ^{31}P , ^{31}P -Kopplungskonstanten der in den Tabellen aufgeführten Derivate, so fällt auf, daß stark elektronenziehende Substituenten z.B. CF_3 zu ca. 30 Hz bzw. 80 Hz geringeren Kopplungen führen. Die Tieffeldverschiebung von etwa 110 ppm der ^{31}P -Resonanz der CF_3 -substituierten Derivate **59a** ($\delta = 311.3$) gegenüber denen der 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplexe **57a,b** ($\delta = 225.2/223.3$) zeigt, daß die numerischen Werte der Komplexe **57a,b** zwischen denen der Amino-substituierten Vierringsysteme **59b** und der *tert*-Butyl-substituierten Systeme **59a** liegen.

Tabelle 20: Ausgewählte ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR Daten (nur Ringatome) (Toluol- d_8 , δ in ppm) und $J(\text{P},\text{X})$ -Kopplungskonstanten (J in Hz) des 1-Mes*-1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Eisenkomplexes **63** [114].

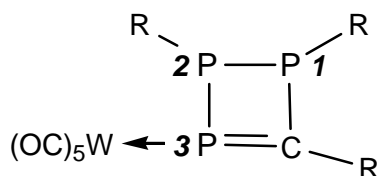
R	$\delta^{31}\text{P}^3$	J ($\text{P}^3\text{-P}^1$)	$\delta^{31}\text{P}^1$	J ($\text{P}^3\text{-P}^2$)	$\delta^{31}\text{P}^2$	J ($\text{P}^1\text{-P}^2$)
63 (N^iPr_2)	90.7	260.6	52.6	94.3	-30.8	249.3
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Ring}}$	$^1\text{J} (\text{P}^3\text{-C})$	$^1\text{J} (\text{P}^2\text{-C})$	$^2\text{J} (\text{P}^1\text{-C})$		
63 (N^iPr_2)	203.1	76.6	57.8	14.0		

Tabelle 21: Ausgewählte ^{31}P -NMR-Daten (C_6D_6 , δ in ppm) und $J(\text{P},\text{X})$ -Kopplungskonstanten (J in Hz) der 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphete **66a,b** [115].

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}\text{-(P3)}$	J (P3-P2)	$\delta^{31}\text{P}\text{-(P2)}$	J (P3-P1)	$\delta^{31}\text{P}\text{-(P1)}$	J (P2-P1)
66a	86.5	55.8	-58.5	249.8	9.5	249.8
66b	121.1	242.0	-62.1	64.1	18.0	230.0

Die ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **57a,b** sind charakteristisch für die Konstitution der Verbindungen in Lösung, so liegen z.B. die Resonanzen des Vierringkohlenstoffatoms in **57a,b** um 5 ppm auseinander ($\delta = 228.8$ zu 223.5), wobei auch hier bei den CF_3 -substituierten Derivaten **59a,b** der Trend zu einer Tieffeldverschiebung zu beobachten ist. Weiterhin ist auffallend, daß die 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplexe **57a,b** sehr kleine Beträge der $J(\text{P}^1,\text{C})$ -Kopplungen zeigen. Es ist jedoch zu beachten, daß die beobachteten Beträge nur Summen der skalaren Kopplungen im Ring sind, welche unterschiedliche Vorzeichen haben können.

Tabelle 22: Ausgewählte ^{31}P -NMR-Daten (CDCl_3 , δ in ppm) und $J(\text{P},\text{X})$ -Kopplungskonstanten (J in Hz) der 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplexe **57a,b**.



	$\delta ^{31}\text{P3}$	$\delta ^{31}\text{P2}$	$\delta ^{31}\text{P1}$	
57a	225.2	22.9	-18.6	
57b	223.3	20.9	-15.7	
	$J(\text{P3-P2})$	$J(\text{P3,P1})$	$J(\text{P2,P1})$	$^1J(\text{P3,W})$
57a	261.2	95.6	166.4	230.4
57b	260.1	96.1	164.9	230.3
	$\delta ^{13}\text{C}_{\text{Ring}}$	$J(\text{P3=C})$	$J(\text{P2,C})$	$J(\text{P1,C})$
57a	223.5	1.9	21.9	54.5
57b	214.3	1.5	21.3	53.7

Massenspektrometrische Messungen an dem 1,2-Dihydro-triphosphet-Wolframkomplex **57b** zeigten das Molekül-Radikalkation mit korrektem Isotopenmuster. Unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation konnte als Hauptfragmentierung sowohl die sukzessive Abspaltung von Kohlenmonoxid aus dem Pentacarbonyl-Wolframfragment als auch der Abbau der exocyclischen Liganden beobachtet werden. Eine Fragmentierung des Ringgerüsts war nicht festzustellen.

3.7.2 Diskussion der Molekülstruktur des 4-(1-Adamantyl)-1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplexes **57b**

Die Konstitution des 4-1-Adamantyl-1,2-dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplexes **57b** im Festkörper konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 18). Wie ein Vergleich der Strukturdaten der 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplexe **57a,b** ergab, sind diese isostrukturell; weitere ausgewählte Daten der Molekülstruktur von **57b** sind in Tabelle 23 aufgeführt.

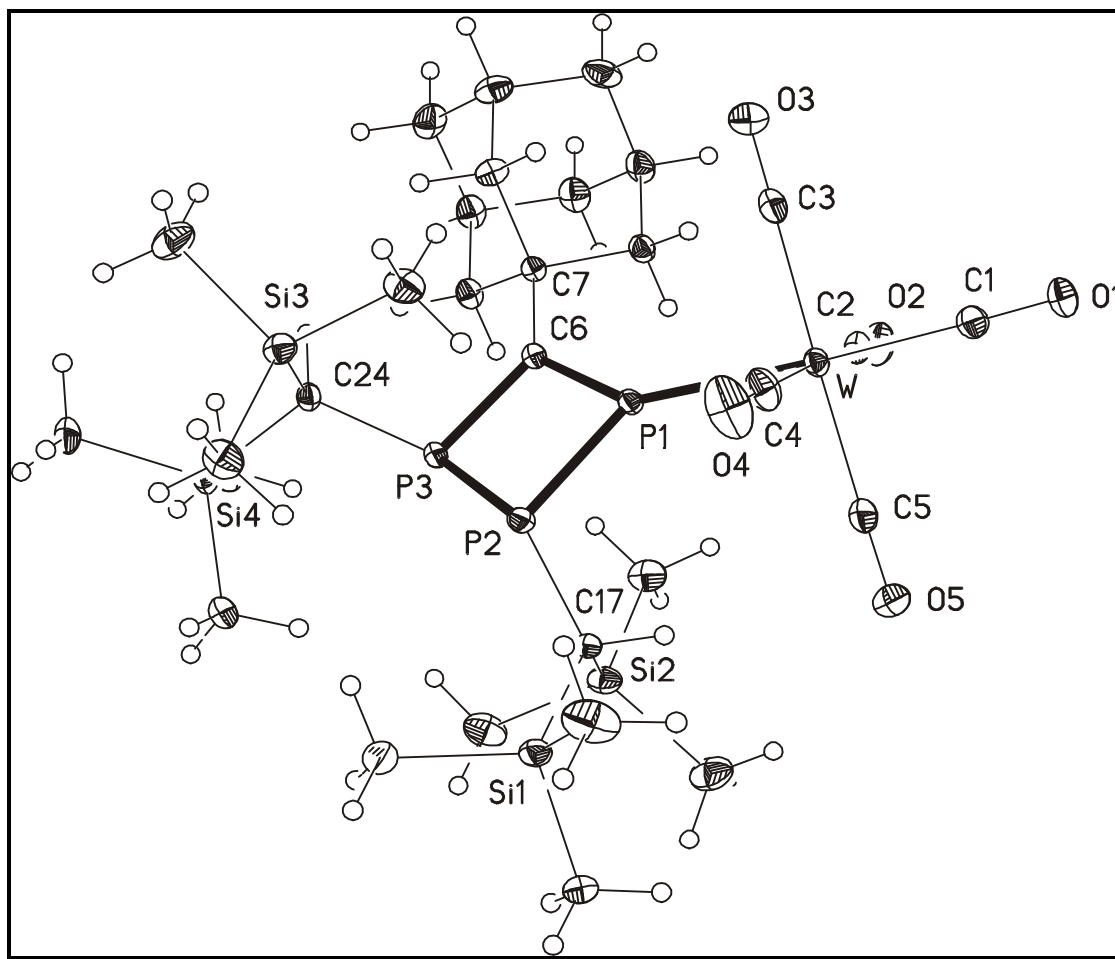


Abbildung 18: Molekülstruktur des 4-(1-Adamantyl)-1,2-dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplexes **57b** im Kristall (tosortz).

Der Vierring in **57b** ist nur leicht gefaltet und zeigt eine nahezu planare W-P(6)-C(6)-C(7) Untereinheit [Torsionswinkel $4.8(4)^\circ$]. Wie auch im Fall von **57a** sind die Bis(trimethylsilylmethyl)-Gruppen *trans*-ständig angeordnet. Im Vierringsystem treten zwei deutlich verschiedene Phosphor-Phosphor-Bindungslängen auf: P1-P2 [217.27(6) pm] und P2-P3 [224.04(6) pm]. Die P=C-Bindung liegt mit 169.49(18) pm im Erwartungsbereich^[79].

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen (in [pm]) und -winkel (in [°]) der 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplexe **57a** ^[7], **57b**.

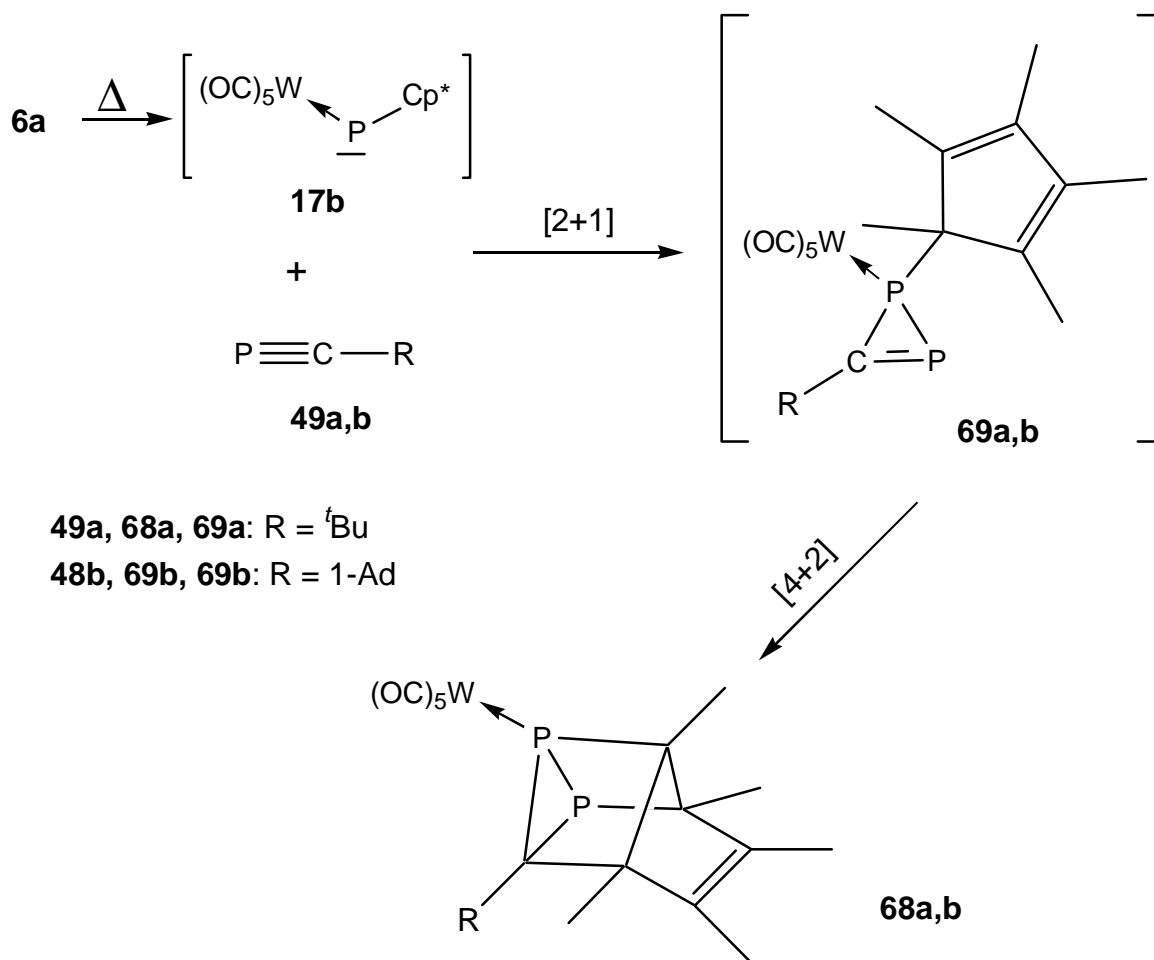
	P ¹ -P ²	P ² -P ³	P ¹ -C ⁶	P ³ -C ⁶
57a ^[7]	215.76(11)	223.75(12)	169.1(3)	181.7(3)
57b	217.27(6)	224.04(6)	169.49(18)	182.35(17)
	P ¹ -P ² -P ³	P ² -P ³ -C ⁶	C ⁶ -P ¹ -P ²	P ³ -C ⁶ -P ¹
57a ^[7]	77.11(4)	84.95(10)		102.6(2)
57b	77.25(2)	85.75(6)	91.10(6)	103.02(9)

Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse von Verbindung **57b** finden sich im Anhang.

3.7.3 Zweikomponentenreaktionen der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** mit den Phosphaalkinen **49a** und **49b**

Führte man die thermische Belastung des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Toluol in Gegenwart der Phosphaalkine **49a,b** durch, so beobachtet man nicht die Bildung von 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplexen, sondern die der pentacyclischen Phosphorverbindungen **68a,b**. Die Isolierung gelang zwar durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie, jedoch nur in geringen Ausbeuten, da partielle Zersetzung während der Chromatographie eintrat.

Die Bildung der Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen **68a,b** (siehe Schema 32) kann als indirekter Nachweis für das Auftreten der 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexe **69a,b** gedeutet werden, wobei eine intramolekulare [4+2]-Cycloadditionsreaktion zwischen dem 4π-System des Cp*-Rings und dem 2π-System der 1*H*-Diphosphirene **69a,b** die Bildung der Endprodukte zwanglos erklärt (vergl. Kapitel 3).



Schema 32: Abfangreaktion intermediär gebildeter 1H-Diphosphiren-Wolframkomplexe **69a,b** durch intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion.

Offensichtlich ist die intramolekulare Cycloaddition gegenüber einem Einschub eines weiteren Phosphandiyl-Wolframkomplexes **17b** in die P-P-Bindung der 1H-Diphosphiren-Wolframkomplexe **69a,b** begünstigt.

Der Konstitutionsvorschlag für diese Verbindungen leitet sich aus den Daten der Lösungs-NMR-Untersuchungen sowie den MS-Daten ab. Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren zeigen AB-Spinsysteme, mit Resonanzen im hohen Feld (**68a**: $\delta = -104/-131$ bzw. **68b**: $-107/-136$). Die Resonanzen liegen in einem Verschiebungsbereich, der für Phosphor in kleinen Ringsystemen typisch ist ^[116]. Auch die recht kleinen Beträge der J(P,P)-Kopplungskonstanten von **68a,b** mit 105.7 Hz und 107.2 Hz sind typisch für Diphosphiran-Wolframkomplexe, da $^1J(P,P)$ -Kopplungskonstanten und $^2J(P,P)$ -Kopplungskonstanten im allgemeinen entgegengesetzte Vorzeichen haben.

Tabelle 24: Ausgewählte ^{31}P -NMR-Daten (δ in [ppm]; J in [Hz]) der Käfigverbindungen **68a,b**.

	R	$\delta^{31}\text{P1}$	$\delta^{31}\text{P2}$	J (P,P)	$^1\text{J (P1,W)}$
68a	$t\text{Bu}$	-104.4	-131.5	105.7	214.9
68b	Ad	-106.7	-135.6	107.2	#

nicht aufgelöst.

Die Komplexe **68a,b** zeigen aufgrund der Ungleichheit der Phosphoratome und der daraus resultierenden geringeren Symmetrie kompliziertere NMR-Datensätze als die des Komplexes **19** (siehe Kapitel 2). Die Aufnahme von selektiv ^{31}P -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren reduzierte zwar die Signalmultiplizitäten, aber aufgrund von Signalüberlappungen gelang eine eindeutige Signalzuordnung nicht.

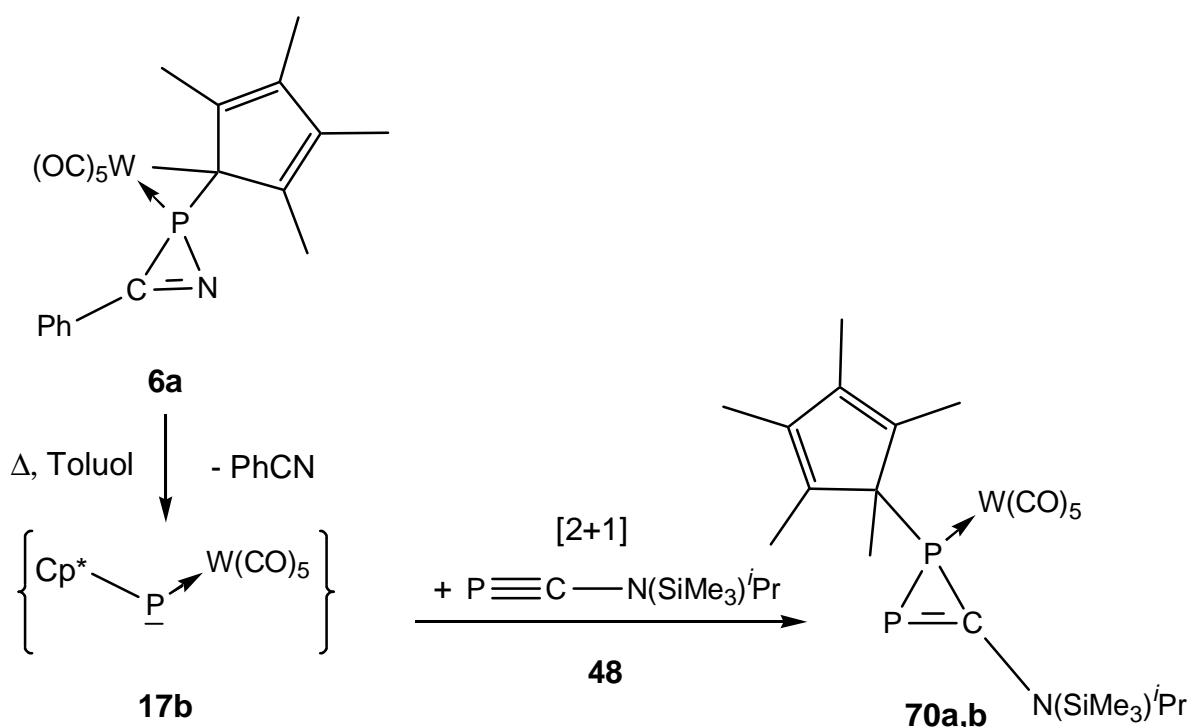
Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Verbindungen **68a,b** zeigte die Molekül-Radikalkationenpeaks mit korrekten Isotopenmustern. Unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation treten zwei unterschiedliche Fragmentierungswege auf, wobei mit geringer Intensität die sukzessive Abspaltung von zwei Kohlenmonoxid-Molekülen aus der Wolframpentacarbonylgruppe auftritt. Besonders bemerkenswert ist jedoch der andere Fragmentierungsweg von **68a,b** unter EI-MS-Bedingungen. Hierbei wird z.B. im Fall von **68a** zuerst die Abspaltung eines Fragments mit der Zusammensetzung C_5Me_5 ($m/z = 135$) aus dem Molekül-Radikalkation beobachtet, wodurch ein Diphosphirenyliumkomplex ($m/z = 435$, 100%) gebildet worden sein könnte; dies wurde jedoch weder durch hochauflösende Massenspektrometrie noch durch gezielte MS-MS-Experimente weiter abgesichert.

3.7.4 Zweikomponentenreaktion der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a,6a** mit $\text{P}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Pr}$ (**48**)

Ogleich mittlerweile bereits mehrere heteroatom-substituierte Phosphaalkinderivate bekannt sind, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur Untersuchungen zu dem [*N*-Isopropyl-(*N*-trimethylsilyl)aminomethylidin]phosphan (**48**) als Abfangreagenz durchgeführt, da dieses Derivat in guten Ausbeuten zugänglich ist. Darüber hinaus könnten die gebildeten Produkte aufgrund der Trimethylsilylfunktion die Möglichkeit einer nachfolgenden Produkt-derivatisierung bieten.

Wie bereits früher beschrieben wurde, ergab die thermische Belastung des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Toluol in Gegenwart des Aminophosphaalkins **48** den 2*H*-Diphosphiren-Wolframkomplex **56** [7], wobei nur ein Diastereomer erhalten wurde.

Interessanterweise verlief hier die entsprechende Reaktion des aus **6a** erzeugten, Cp*-substituierten elektrophilen terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexes **17b** unter Bildung zweier isomerer Cp*-substituierter 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexe **70a,b** im Verhältnis 5:1 (Schema 33).



Schema 33: Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Gegenwart des Aminophosphaalkins **48** unter Bildung der 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexe **70a,b**.

Das Auftreten von zwei Signalpaaren in den ³¹P-NMR-Spektren der Verbindungen **70a,b** (siehe Tabelle 25) kann durch die gehinderte Rotation der Aminogruppierung um die exocyclische N-C-Bindung gedeutet werden. Dieses wird auch durch die Röntgenstrukturanalyse und die so erhaltenen Bindungsparameter gestützt, da diese durch die Aufweitung der P-C- und Verkürzung der N-C-Bindung den Einfluß des exocyclischen π -Donors anzeigen (Abbildung 19). Diese Deutung erfolgte bereits im Fall des 1-Diisopropylamin-3-isopropyl(trimethylsilyl)amino-1*H*-Diphosphirens **50** [117].

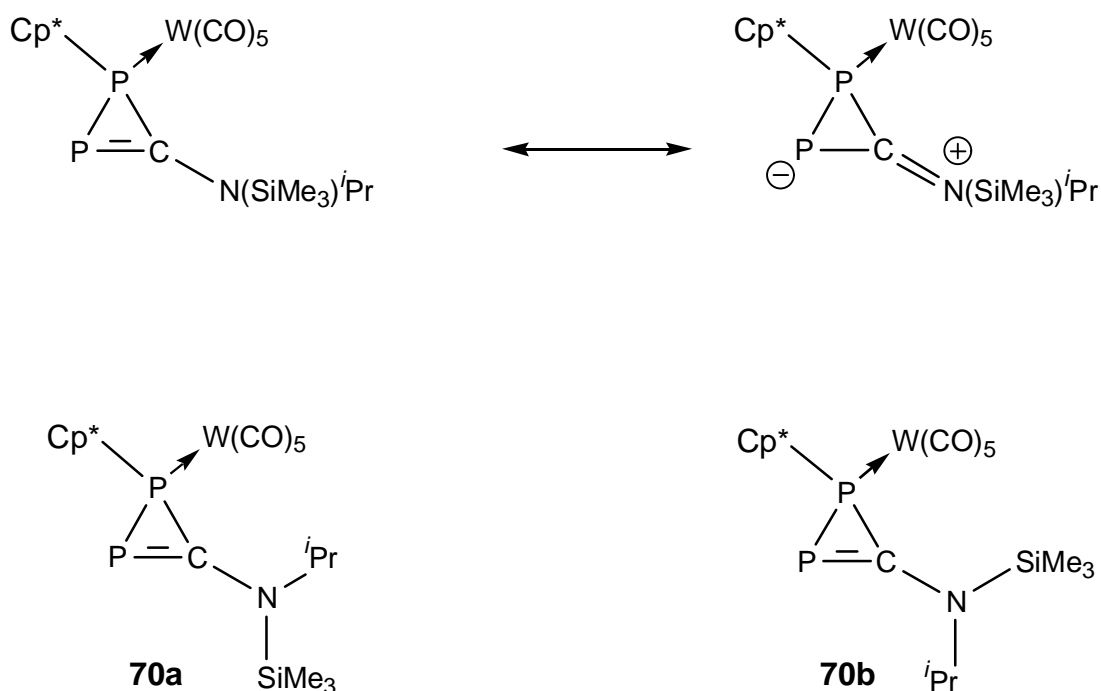


Abbildung 19: Mögliche Deutung der Isomerenbildung im Fall der 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexe **70a,b**.

Betrachtet man den im Vergleich zur Isopropylgruppe deutlich größeren Raumbedarf der Trimethylsilylgruppe, so erscheint es plausibel, eher **70a** als **70b** dem bevorzugten Diastereomer als Struktur zuzuordnen, so daß die Trimethylsilylgruppe eine dem koordinierten Phosphoratom abgewandte Position einnimmt.

Im vorliegenden Fall muß zusätzlich dem sterischen Einfluß der Substituenten am Phosphor bzw. dem Pentacarbonylwolfram-Fragment Rechnung getragen werden, da im Fall des Bisyl-substituierten Derivats **47** keine Diastereomerie festgestellt wurde.

Die charakteristischen NMR-Daten der 1*H*-Diphosphirene-Wolframkomplexe sind in Tabelle 25 mit ausgewählten Daten der Verbindungen **51-54**, **70**, **72** (siehe Kapitel 3.6.1) aufgeführt.

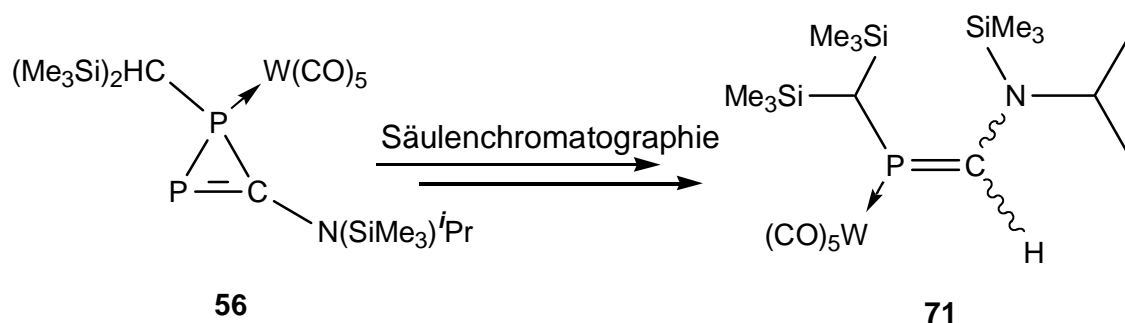
Tabelle 25: Vergleich ausgewählter ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexe **70a,b**.

Nr.	$\delta^{31}\text{P}$		Kopplung [Hz]	
	P(2)=C	R-P(1)-	J (P,P)	J (P,W)
51	14.9	-118.9	104.8	#
	4.6	-116.3	108.8	#
Verbindung	P=C	R-P-(WCO) ₅	^1J (P,P) [Hz]	
54	-23.7	-121.7	121	#
52	15.0	-123.0	164	295
53	-6.3	-86.9	111	(296) 209
56	-28.1	-159.2	115.1	261.2
72	-31.6	-150.6	127.5	264.4
70a	-44.8	-143.8	126.5	253.4
70b	-44.3	-138.6	141.3	252.8

entfällt bzw. nicht angegeben.

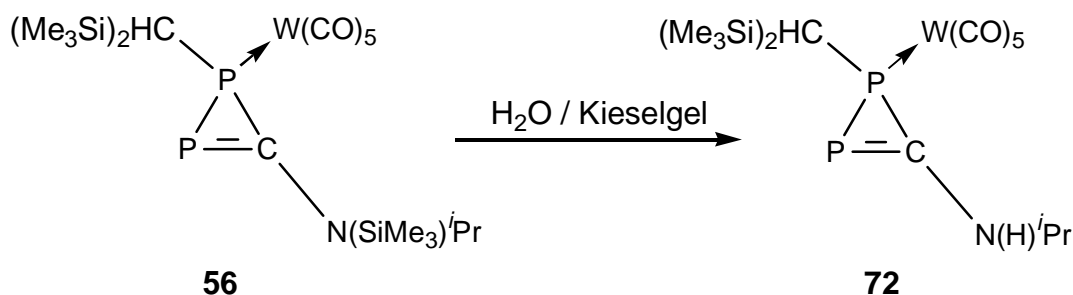
In allen Fällen zeigen die ^{31}P -Resonanzsignale des P(1)-Atoms der 1*H*-Diphosphirenderivate die typische Hochfeldlage für dreibindigen Phosphor im Dreiringbereich, im Vergleich dazu sind die P(2)-Zentren tieffeldverschoben.

Der Versuch, den Komplex **56** darzustellen, verlief schwieriger als erwartet, da sowohl die Aufreinigung des Produktes mittels Tieftemperatur-Säulenchromatographie nicht wie geplant verlief, als auch das *up-scaling* der Versuchsgröße ein Problem darstellte. Bei den ersten Versuchen, den 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplex **56** durch Säulenchromatographie aufzureinigen, wurde dieser nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten. Es konnte hierbei eine in der Reaktionslösung nicht beobachtete Verbindung **71** isoliert werden, deren Bildung bislang zwar nicht geklärt werden konnte, die aber durch Kieselgel induziert sein könnte. Die Bestimmung der Konfiguration gelang nicht zweifelsfrei, die Konstitution wurde jedoch durch die vorliegenden analytischen Daten eindeutig bewiesen.



Schema 34: Folgeprodukt des 1*H*-Diphosphiren-Komplexes **56**.

Weitere, insbesondere länger dauernde säulenchromatographische Reinigungsversuche von **56** bei verschiedenen Temperaturen, führten nicht zur Isolierung des 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes **56**, sondern nur zu der des NH-funktionellen 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplex **72**. Die Bildung des Komplexes kann durch die Hydrolyse der N-Si-Bindung des Komplexes **56** durch Kieselgel erklärt werden.



Schema 35: Hydrolyse des 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes **56**.

Die gezielte Darstellung des 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes **72** gelang durch Reaktion von 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplex **56** mit einem Überschuß an Methanol in *n*-Pentan, wobei der Reaktionsverlauf durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. Durch Einengen der Reaktionslösung im Vakuum und nachfolgendem Waschen des Rückstandes mit *n*-Pentan bei tiefer Temperatur erhielt man den 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplex **72** in guten Ausbeuten. Die Konstitution der Verbindung **72** leitet sich aus Lösungs-NMR-Untersuchungen sowie IR- und MS-Daten. Die Festkörperstrukturen der 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexe **56** und **72** wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestimmt.



3.7.5 Diskussion der Molekülstrukturen der 1H-Diphosphiren-Wolframkomplexe 56, 72

Abbildung 20: Molekülstruktur des Bisyl-1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes **56** im Kristall. (pedro).

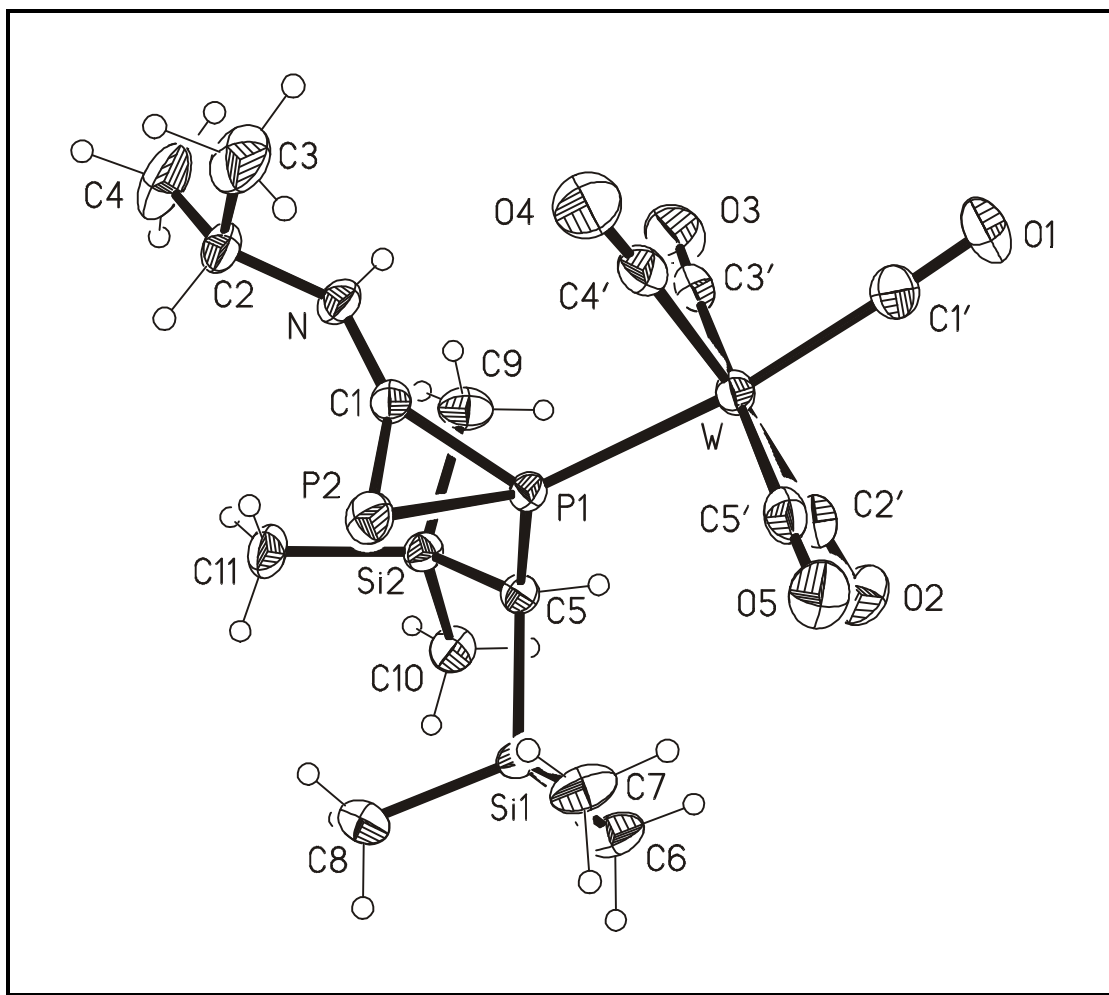


Abbildung 21: Molekülstruktur des NH-Bisyl-1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes **72** im Kristall (wolfeil).

Vergleicht man die beiden Molekülstrukturen von **56** und **72**, so fällt auf, daß die exocyclische N-C-Bindung der Isopropyl-Gruppe in dem Derivat **72** mit 150.0 pm um 3 pm gegenüber 147.3 pm im Derivat **56** gedehnt und die C(1)-P(1)-Bindung in **72** um ca. 2 pm kürzer ist. Die anderen Bindungslängen beider Derivate sind nahezu identisch. Auffallend an dem Komplex **72** sind die durch den exocyclischen π -Donor hervorgerufene geringfügige Dehnung der P(2)-C(1)-Bindung sowie eine Verlängerung der P(1)-C(1)-Bindung.

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen (in [pm]) der Verbindungen **56**, **72**.

Bindungslängen	Atom-Nr.	72	Atom-Nr.	56
W-(C1)		199.7(4)		198.7(6)
C(1)-O(1)		115.1(4)		115.1(7)
P(1)-C(Nr.)	C(5)	183.2(3)	C(6)	184.9(5)
	C(1)	178.8(3)	C(13)	180.4(5)
P(2)-C(Nr.)	C(1)	169.6(3)	C(13)	169.8(5)
P(1)-P(2)		216.8(2)		217.56(14)
C(Nr.)-N	C(1)	132.7(4)	C(13)	134.6(2)
N-C(Nr.)	C(2)	147.3(4)	C(17)	150.0(6)

Die Diederwinkel C(14)-N-C(13)-P(2) betragen in **56** -173.3° und in **72** C(2)-N-C(1)-P(1) 1.6°, so daß in beiden Fällen eine effektive elektronische Wechselwirkung des π -Systems des Ringes und des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom konstitutionell möglich ist.

Die Stickstoffatome der Aminogruppen der Komplexe **56** und **72** liegt in der Dreiringebene und zeigen deutlich, daß jeweils die weniger raumerfüllende Gruppierung in Richtung des koordinierten Phosphors steht.

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel (in [°]) der Verbindungen **56** und **72**.

Bindungswinkel	Atom-Nr.	72	Atom-Nr.	56
C(Nr.)-P(1)-W	C(5)	118.03(10)	C(6)	118.0(2)
C(Nr.)-P(1)-C(Nr.)	C(1)/C(5)	115.51(14)	C(13)/C(6)	116.1(2)
C(Nr.)-P(1)-P(2)	C(5)	112.27(10)	C(6)	116.1(2)
C(Nr.)-P(1)-P(2)	C(1)	49.49(10)	C(13)	49.6(32)
C(Nr.)-P(2)-P(1)	C(5)	53.28(10)	C(13)	54.0(2)
P(2)-C(Nr.)-P(1)	C(1)	77.22(13)	C(6)	76.4(2)
N-C(Nr.)-P(2)	C(1)	140.48(2)	C(13)	142.8(4)

3.8 Dreikomponentenreaktionen der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen 4a,6a mit Phosphaalkinen

3.8.1 Kurze Einführung in die Heterodiphosphol-Chemie

Im Gegensatz zu Untersuchungen von Reaktionen terminaler Phosphandiyl-Wolframkomplexe sind bislang keine von Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexen mit Phosphaalkinen in der Literatur beschrieben, obgleich hierdurch neuartige ungesättigte Phosphorheterocyclen-Komplexe zugänglich werden könnten. In diesem Kapitel werden Reaktionen der Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe **37a,b** mit unterschiedlichen Phosphaalkinen vorgestellt.

Nachfolgend soll jedoch zuerst der Kenntnisstand auf dem Gebiet der Heterodiphosphol-Synthese kurz vorgestellt werden. [3+2]-Cycloadditionen von $\sigma^1\lambda^3$ -Phosphaalkinen mit 1,3-Dipolen, wie z.B. Nitriloxide und -sulfide, sind umfassend untersucht worden^[118a,b], wodurch eine Reihe neuer Heterophosphole dargestellt werden konnten. Eine neue Entwicklung stellt die Synthese von 1*H*-Chalkogenadiphospholen^[119] dar, die auf der Verwendung neuartiger, intermediär erzeugter 1,3-Dipole beruht.

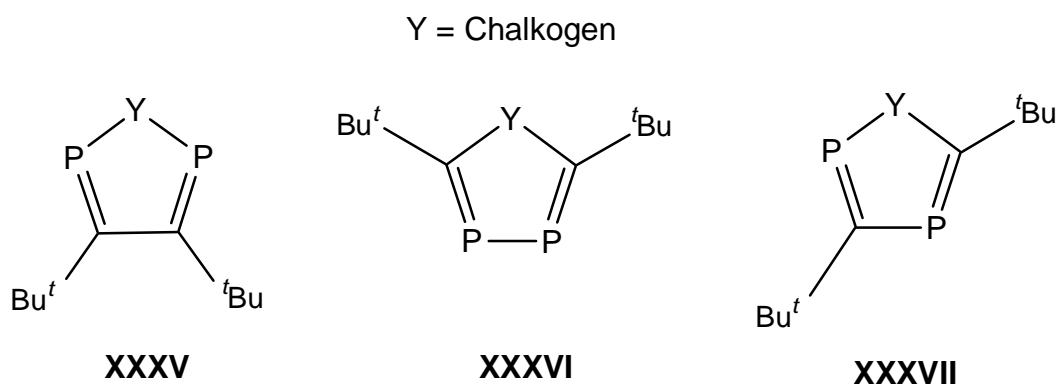


Abbildung 22: Beispiele für 1*H*-Chalkogen-Heterodiphosphole.

Aus der Klasse der „unsymmetrischen“ Chalkogenadiphosphole (Typ **XXXVII**) sind bislang die 1,2,4-Selenadiphosphole **73**,^[120] 1,2,4-Telluradiphosphole **74**,^[121] 1,2,4-Thiadiphosphole **75**^[122]^[123] und die 1,2,4-Oxadiphosphole **76**,^[124] und von den symmetrischen Vertretern

lediglich die 1,2,5-Thiadiphosphole **77** ^[125] ^[123] des Typs **XXXV** und die 1,3,4-Thiadiphosphole **78** ^[126] ^[123] des Typs **XXXVI** literaturbekannt.

Auch von Heterodiphospholen, die in der 1*H*-Position nicht ein Element der 16. Gruppe (Chalkogen), sondern ein Element der 15. Gruppe (z.B. N, P, As) aufweisen, sind bislang nur wenige Vertreter der Typen **XXXVIII** bis **XXXX** beschrieben worden, deren Synthese oder intermediäre Bildung im folgenden jeweils vorgestellt wird.

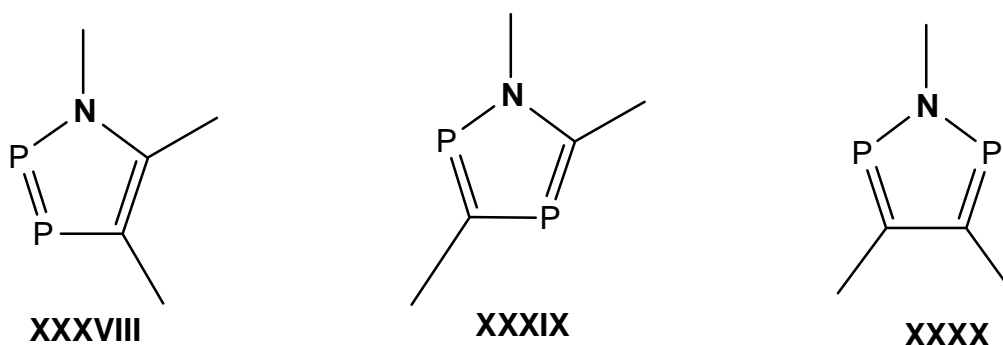
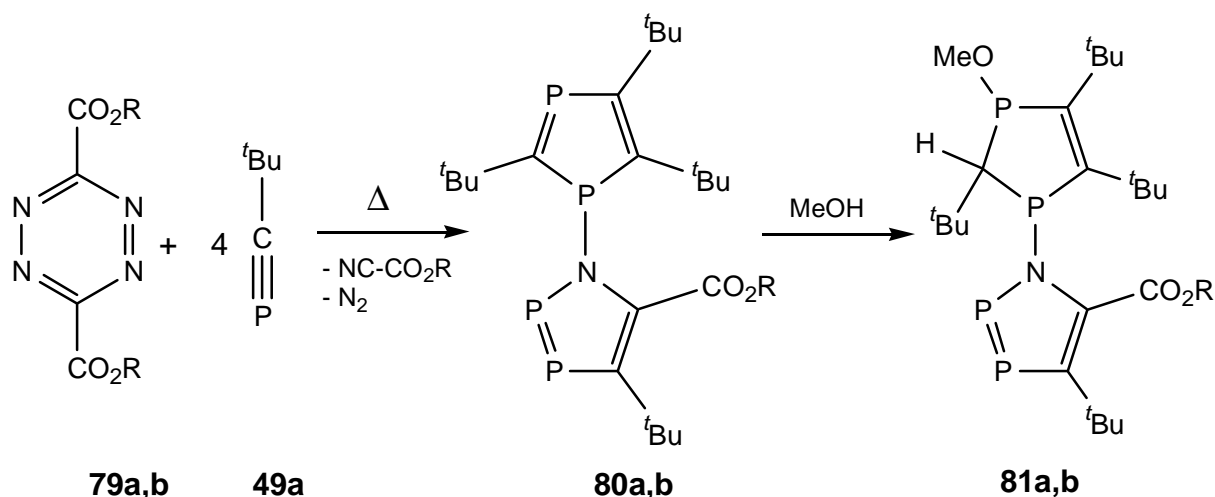


Abbildung 23: Bekannte 1*H*-Azadiphosphol-Typen **XXXVIII-XXXX**.

Die bislang dargestellten 1*H*-Heterodiphosphole sind nahezu alle planar und aromatisch, was erheblich zur Stabilität beiträgt. Theoretische Untersuchungen ^[127] zur Aromatizität von Polyphosphaphospholen zeigen, daß der aromatische Anteil dieser Heterocyclen abnimmt, je pyramidal der Phosphor im Ringsystem wird.

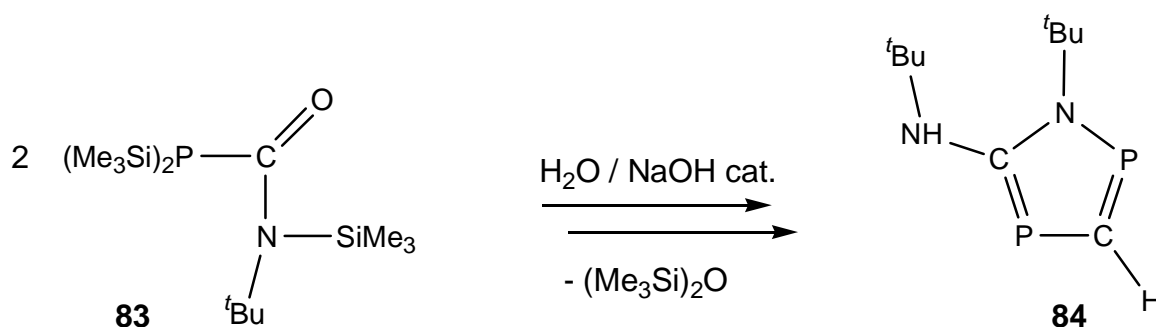
Die Entwicklung auf dem Gebiet der Heterodiphosphole begann durch Arbeiten von *G. Märkl et al.* ^[128], die die stabilen, aber reaktiven Verbindungen **81a,b** vorstellten. Strukturdaten liegen jedoch nur für das Methanol-Additionsprodukt **81a** vor, wobei der 1*H*-1,2,3-Azadiphosphol-Ring planar mit einem delokalisierten π -System und einem P=P-Bindungsabstand von 205.5 pm vorliegt.



79a,80a,81a: R = Me; **79b,80b,81b:** R = Et

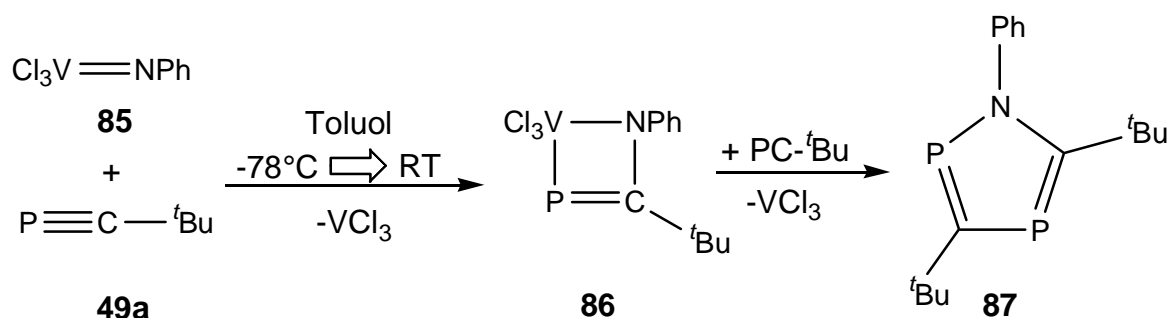
Schema 37: Darstellung der 1*H*-1,2,3-Azadiphosphol-Derivate **81a,b** durch Methanolyse von **80** nach G. Märkl *et al.* [128].

Im Jahr 1991 beschrieben A. S. Ionkin und B. A. Arbusov die Darstellung des 1*H*-1,2,4-Azadiphosphol-Derivats **84** [129] in einer mehrstufigen Reaktion durch Natriumhydroxid induzierte Hexamethyldisiloxan-Eliminierung.



Schema 38: Darstellung des 1*H*-1,2,4-Azadiphosphol-Derivats **84** durch B. A. Arbusov *et al.* [129].

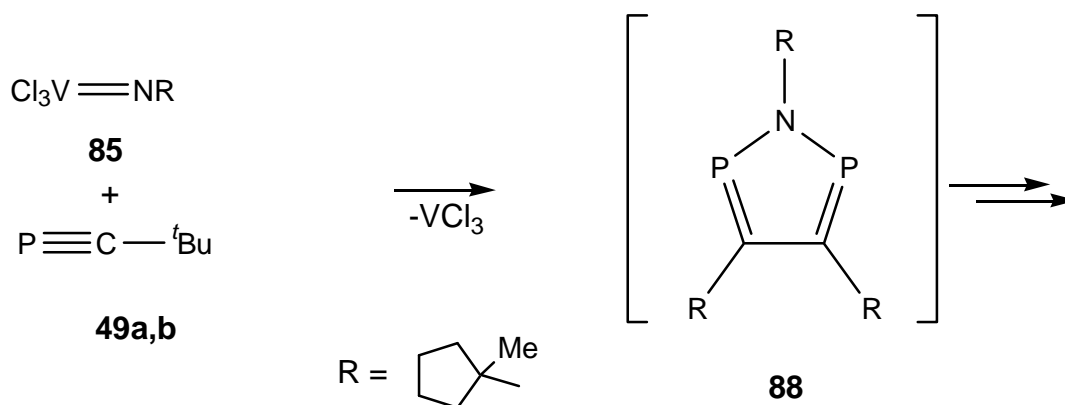
Den konstitutionellen Nachweis, daß solche 1*H*-1,2,4-Heterophosphole aromatische Ringsysteme darstellen, zeigten J. F. Nixon *et al.* 1999 mit Synthese und Struktur des 1*H*-1,2,4-Azadiphosphol-Derivats **87** [130].



Schema 39: Synthese des 1*H*-1,2,4-Azadiphosphols **87** nach *J. F. Nixon et al.* [130].

Die Kristallstrukturanalyse des N-Phenyl-Derivats **87** zeigt einen planaren Fünfring, angegliche Bindungsabstände im Ring und ein dreifach koordiniertes Stickstoffatom mit einer Winkelsumme von $\Sigma = 359.9^\circ$, insgesamt kann von einer Elektronendelokalisierung ausgegangen werden. Der Vergleich mit theoretischen Daten der Wasserstoff-substituierten Modellverbindung zeigt, daß diese Konformation ein Minimum auf der Energiehyperfläche darstellt.

Bei Reaktivitätsuntersuchungen eines Imidovanadium(V)-Komplexes **85** gegenüber dem Phosphaalkin **56** berichteten *C. Peters* und *M. Regitz* erstmals über einen ^{31}P -NMR-spektroskopischen Hinweis auf das 1*H*-1,2,5-Azadiphosphol-Derivat **88** (^{31}P : $\delta = 283.1$) als Zwischenprodukt der 7-Azatetraphosphaquadrizykan-Bildung (Schema 40).

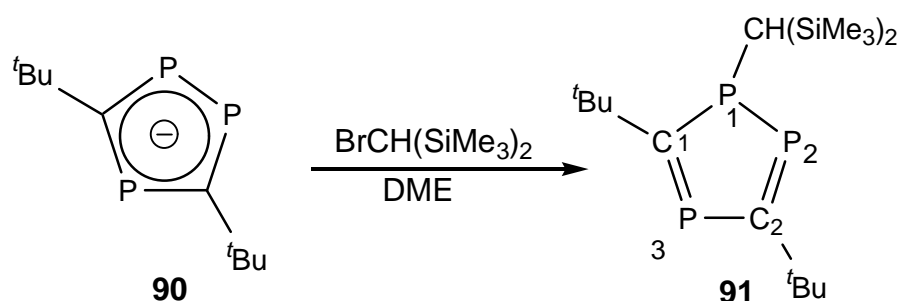


Schema 40: 1*H*-1,2,5-Azadiphosphol-Derivat, als postulierte Zwischenstufe **88** bei der 7-Azatetraphosphaquadrizykan-Bildung nach *M. Regitz et al.* [119].

Die erste Struktur eines 1*H*-1,2,5-Azadiphosphol-Komplexes $\{\text{Ir}(\eta^5\text{-Cp}^*)[\eta^4\text{-(CPN}^t\text{BuPC}^t\text{Bu)}]\}$ (**89**) beschrieben *J. F. Nixon* und *R. Streubel et al.* [131], wobei insbesondere dieses Beispiel zeigt, daß die Koordinationschemie der 1*H*-1,2,5-Azadiphosphole vielseitig sein kann, da sie vermutlich als 2-, 4- oder 6-Elektronen-Ligandsysteme

gegenüber Übergangsmetallzentren wirken können. Interessanterweise ist das 1*H*-1,2,5-Azadiphosphol-Ringsystem isolobal zu der oben vorgestellten Reihe der 1,2,4-Chalkogendiphosphole.

J. F. Nixon, E. Niecke, L. Nyulászi et al. ^[132] ^[133] beschrieben, ausgehend von einem Lithium-triphospholid **90** durch Umsetzung mit [Bis(trimethylsilyl)methyl]brommethan das 1-[Bis(trimethylsilyl)]-3,5-di-*tert*-butyl-1,2,4-triphosphol-Derivat **91** mit $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphor. In **91** ist der Phosphor noch pyramidal, obgleich die Winkelsumme an diesem Phosphorzentrum mit ($\Sigma = 342.3^\circ$) eine deutliche Tendenz zur Planarisierung aufweist. Weiterhin zeigen die Strukturdaten, daß das dreifach koordinierte Phosphoratom (P(1)) an der kürzesten P-C-Bindung beteiligt ist; die anderen P-C-Bindungsabstände im Ring sind nahezu gleich (P(1)-P(2) 205.6(3); P(2)-C(2) 174.5(7); P(3)-C(2) 171.5(7); P(3)-C(1) 174.3(7); P(1)-C(1) 181.1(6) pm).



Schema 41: Darstellung des ersten stabilen 1-Bisyl[3,5-trimethylsilyl]-1,2,4-triphosphols **91** nach *Nixon et al.* ^[132].

Wenig später gelang *J. F. Nixon et al.* mit der Synthese von [1-Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphol (**92**) der Durchbruch auf dem Gebiet aromatischer Triphosphole ^[134]. Im Unterschied zu **91** liegt nun ein planar dreifach koordinierter Phosphor in **92** vor ($\Sigma = 358.0^\circ$).

Eine in diesem Zusammenhang interessante und auch offene Frage ist, welchen Einfluß der Einbau eines Stickstoffatoms in die Position eines zweifach koordinierten Phosphoratoms auf den Grad der Pyramidalisierung des dreifach koordinierten Phosphoratoms und damit auch auf die Aromatizität denkbarer Azadiphosphole hätte.

Durch die Reaktion von intermediär erzeugten Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexen in Gegenwart der Phosphaalkinen **49a,b** erhofften wir uns einen neuartigen Zugang zu Azadiphosphol-Wolframkomplexen, wobei die kinetische Stabilisierung durch das Wolfram-pentacarbonylfragment und die Bisylgruppe Folgereaktionen, wie z.B. zusätzliche Cycloadditionen weiterer Phosphaalkin-Einheiten mit so gebildeten Azadiphospholen vermeiden helfen sollte.

3.8.2 Dreikomponentenreaktion der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** mit Phosphaalkinen **49a,b** ($P\equiv C-R$)

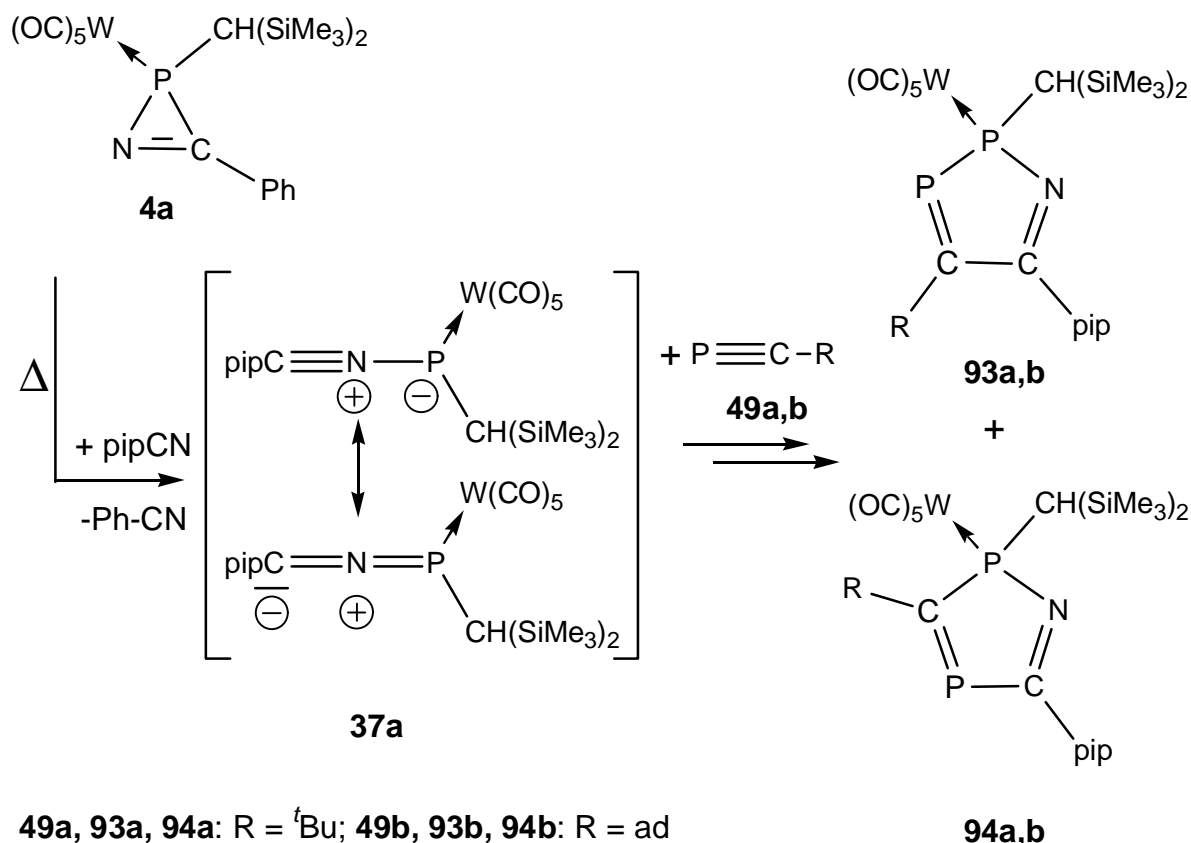
Zwischen den Elementen Kohlenstoff und Phosphor besteht eine Schrägbeziehung im Periodensystem, was z.B. durch eine enge Verwandtschaft der Reaktivität von Alkinen und Phosphaalkinen in *Diels-Alder*-Reaktionen und 1,3-Dipolaren Cycloadditionen zum Ausdruck kommt (siehe Kap. 3). So reagieren z.B. alle bekannten Nitrilium-Betaine mit aktivierten Alkinderivaten zu den korrespondierenden fünfgliedrigen Heterocyclen. Auch Nitrile können als Dipolarophile in 1,3-dipolaren Cycloadditionen ^[135] oder als Dienophile in *Diels-Alder*-Reaktionen ^[136] verwendet werden. Die Reaktivität der Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe gegenüber Alkinen und Nitrilen ist in den vorherigen Kapiteln vorgestellt worden.

Dieses Kapitel beschreibt die Untersuchungen zur Thermolyse der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a,6a** als Dreikomponentenreaktionen, in denen Nitrile und Phosphaalkine als weitere Komponente eingesetzt wurden.

Phosphaalkine haben gegenüber Nitrilen ^[137] eine inverse Bindungspolarität, was sich sowohl aus der *Paulingschen* Elektronegativitätsskala als auch aus Dipolmomentmessungen ^[138] ableiten läßt.

Vergleicht man die Elektronegativitäten des Kohlenstoffs (2.5) mit den Werten des Phosphors (2.1) und des Stickstoffs (3.1), so fällt auf, daß der Phosphor im Phosphaalkin positiviert, der Stickstoff im Nitril dagegen negativiert ist, was auch durch *ab initio*-Rechnungen ^[139] gezeigt werden konnte. Vernachlässigt man sterische Gegebenheiten, so kann anhand der Bindungspolarität die Regiochemie der Additionsreaktion von Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe an die PC-Dreifachbindung vorhergesagt ^{[140][141][142]} werden.

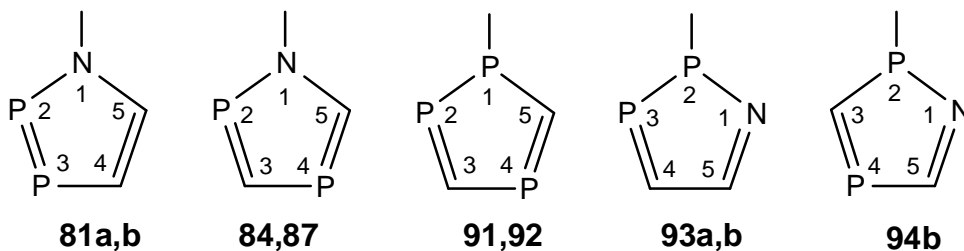
Die Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** wurde bei 75°C in Toluol und in Gegenwart jeweils zweier Äquivalente des 1-Piperidinonitrils und der Phosphaalkine **49a,b** durchgeführt. Die Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie zeigte die jeweilige Bildung von einem Haupt- **93a,b** und einem Nebenprodukt **94a,b** im Verhältnis 8:1 (**93a:94a**) und 3:1 (**93b:94b**), welche alle AMX-Spinsysteme aufwiesen. Im Fall von **93a** ($\delta = 340.4$ / $\delta = 91.2$) betrug die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante 297.1 Hz und die Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante 211.0 Hz. Im Fall von **93b** ($\delta = 341.8$ / $\delta = 93.3$) lag die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante bei 296.2 Hz und die Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante bei 209.5 Hz; beide Beträge sind jeweils in einem Wertebereich, der für ¹J-Kopplungen typisch ist ^[50]. Das AMX-Spinsystem von **94b** ($\delta = 232.9$ / $\delta = 105.8$) hatte eine Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von 34.8 Hz, wobei die Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante aufgrund einer zu geringen Signalintensität nicht bestimmt werden konnte.



Schema 42: Bildung der Azadiphosphol-Komplexe **93a,b** und **94a,b** durch Reaktion des Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexes **37a** mit **49a,b**.

Während die große Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante im Fall von **93a,b** als Beleg für das Vorliegen von Verbindungen mit direkter Phosphor-Phosphor-Bindung angesehen werden darf, weist die kleinere auf eine long-range Kopplung und damit auf die Verbindung **94a,b** hin. Eine Reinigung der Produkte mittels Tieftemperatur-Säulenchromatographie (verschiedene stationäre Phasen, Temperaturen und Eluate) gelang nicht, da Zersetzung eintrat. Eine Erhöhung des Phosphaalkin-Anteils auf vier Äquivalente sowie eine Senkung des Nitril-Anteils auf 1.3 Äquivalente hatte zur Folge, daß im Fall der Reaktion des Adamantyl-substituierten Phosphaalkins **49b** der Komplex **93b** angereichert, auskristallisiert und charakterisiert werden konnte. Tabelle 28 zeigt ausgewählte NMR-Parameter des 2H-1,2,3-Azadiphosphol-Wolframkomplexes **93b** im Vergleich zu denen der bekannten Azadiphosphol-Derivaten.

Tabelle 28: Ausgewählte NMR-Parameter der Ringatome (δ in [ppm]; J in [Hz]) von Azadiphosphol-Derivaten.

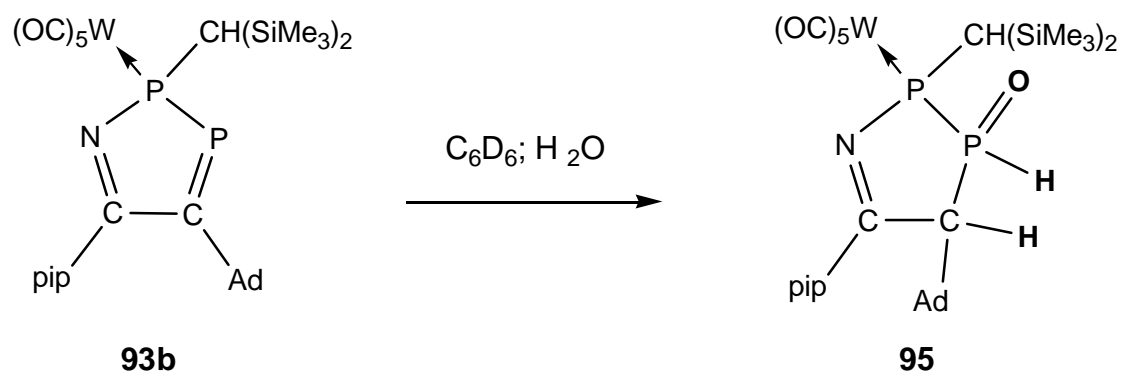


Nr.	$\delta^{31}\text{P-}$			$\delta^{13}\text{C}$		J (P,P)
	P(1)	P(2)	P(x)	C	C	
93a	#	340.4	91.2	#	#	297.1
93b	#	341.8	93.3	198.5 (19.1)	180.3 (14.3)	296.2
94b	#	232.9	105.8	#	#	34.8
94a,b [128]	#	#	#	#	#	#
84 [130]	#	262.6	156.3	204.3 (57.9; 62.7)	196.8 (60.7; #)	30.4
87 [129]	#	169.0	115.9	#	#	#
91 [132]						
92 [134]	288.3 (14.3; 11.5)	180.0 (571.2)	179.0 (14.3; 11.5)	180.2 (86.4; 52.6; 22.8)	153.4 (95.5; 32.4; 25.3)	571.2

nicht angegeben bzw. nicht aufgelöst.

Die massenspektrometrische Untersuchung des 2*H*-1,2,3-Azadiphosphol-Wolframkomplexes **93b** zeigte den Molekülionenpeak mit korrektem Isotopenmuster; die Elementarzusammensetzung der Verbindung wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt.

Die NMR-Proben-Lösung (C_6D_6) von **93b** zeigte nach längerem Stehen bei Raumtemperatur eine Reaktion, die zu einer neuen Verbindung mit einem AMX-Spinsystem im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 62.7 / 48.8$ mit $J(\text{P,P}) = 145.1$ Hz) führte. Durch Kristallisation bei 4°C konnten Einkristalle von **95** erhalten werden, die die vorgeschlagene Konstitution des Ringsystems von **93b** indirekt bestätigten, da es sich bei dem neugebildeten System **95** um ein Wasseradditionsprodukt von **93b** handelt (Schema 43).



Schema 43: Reaktion des 2*H*-1,2,3-Azadiphosphol-Wolframkomplexes **93b** mit Wasser zu Komplex **95**.

3.8.2.1 Strukturbestimmung der Verbindung 95

Die Konstitution des Komplexes **95** im Festkörper konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 24). Der Fünfring zeigt eine typische Briefumschlag-Konformation.

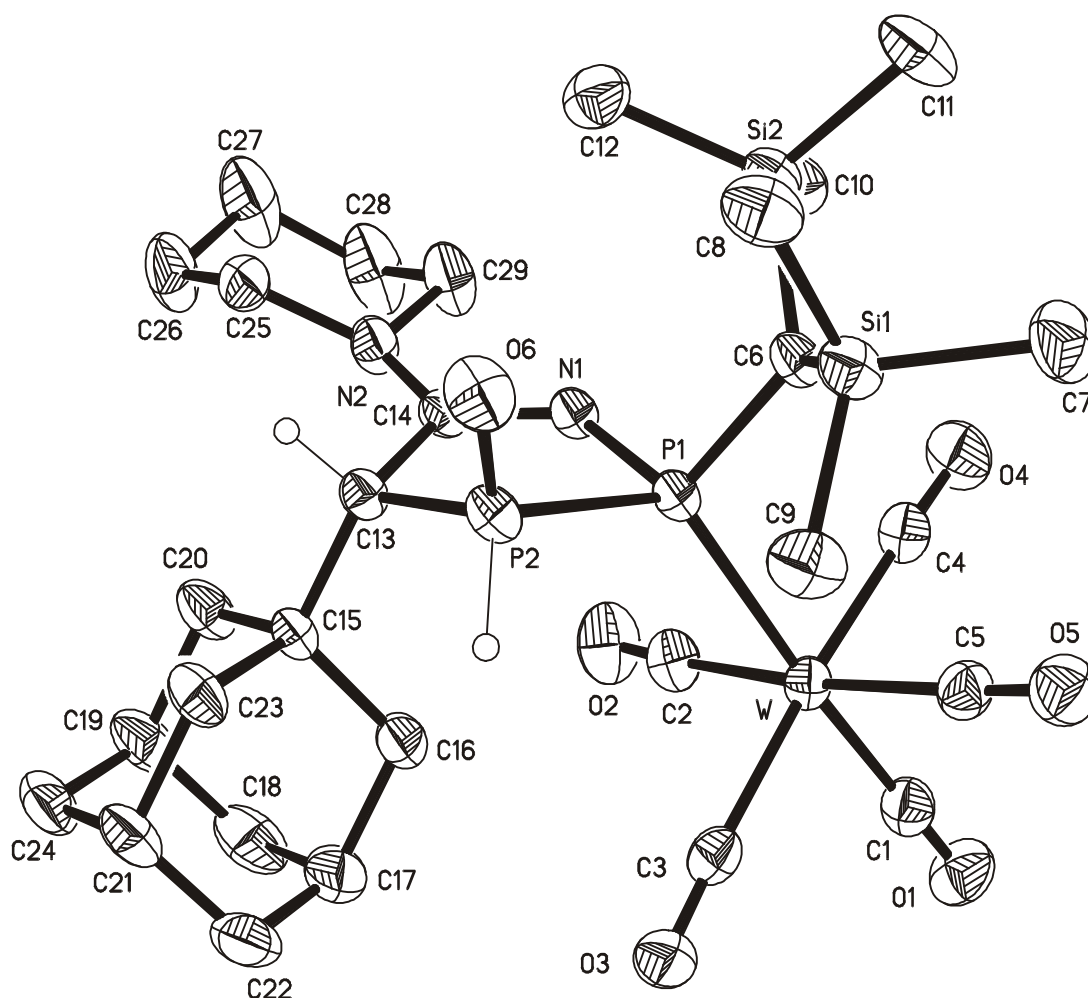


Abbildung 24: Molekülstruktur der Verbindung **95** im Kristall (raya2).

Der P(1)-W-Bindungsabstand liegt mit 254.72(6) pm im üblichem Bereich. Die Pentacarbonylwolframgruppe zeigt die erwartete leicht verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre, wobei die Winkelabweichungen zwischen 87.50(11)° C(1)-W-C(4) und 94.22(11)° C(2)-W-C(3), bzw. 86.84(8)° C(4)-W-P(1) und 98.16(7)° C(3)-W-P(1) liegen. Der Komplex **95** zeigt mit 200.2(3) pm für das *trans*-CO gegenüber den *cis*-CO 205.6(3) bis 202.5(3) pm eine Verkürzung der Bindung.

Die N(1)-C(14)-Bindung ist mit 130.2(3) pm um ca. 5 pm kürzer gegenüber den Standardwert (C(sp²)-N 135.5 pm [79]), die Anordnung des Stickstoffatoms in dem 1-Piperidinoring ist

ebenfalls trigonalplanar angeordnet, so daß hier eine elektronische Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am N(2)-Atom mit dem Imino- π -System möglich sein sollte.

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen (in [pm]) der Verbindung **95**.

Bindungslängen			
W-(C1)	200.1(3)	W-(P)	254.72(6)
C(1)-O(1)	114.4(3)	P(1)-C(6)	184.1(2)
P(1)-N(1)	169.0(2)	Si(1)-C(6)	192.6(2)
P(2)-O(6)	149.1(2)	C(14)-N(1)	130.2(3)
P(1)-P(2)	223.71(9)	C(14)-N(2)	136.0(3)
P(2)-C(13)	183.6(2)	C(13)-C(15)	157.0(3)
C(13)-C(14)	154.3(3)	C(15)-C(16)	152.6(3)

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungswinkel in [°] der Verbindung **95**.

Bindungswinkel			
Si(1)-C(6)-Si(2)	115.66(12)	N(1)-P(1)-P(2)	90.10(7)
C(6)-P(1)-N(1)	106.84(10)	N(1)-C(14)-C(13)	122.2(2)
C(1)-P(1)-P(2)	104.71(8)	P(1)-P(2)-C(13)	94.7(8)
N(1)-C(14)-N(2)	118.2(2)	C(13)-C(14)-N(2)	119.0(2)
P(1)-N(1)-C(14)	121.36(16)	O(6)-P(2)-P(1)	116.35(9)

3.8.3 Dreikomponentenreaktion der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a,6a** in Gegenwart von 1-Piperidinonitril und Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**3**)

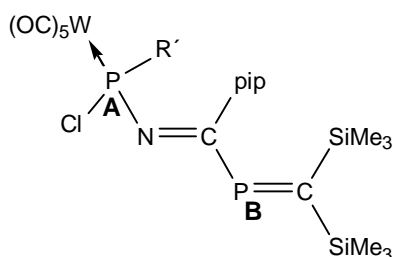
Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, ist die Verwendung von [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**3**) als Synthesebaustein für das kurzlebige Phosphaalkin $P\equiv C-SiMe_3$ in der Phosphorheterocyclenchemie gut dokumentiert [30], so daß auch hier diese Verbindung in die Untersuchung miteinbezogen wurde.

Nach dem bisherigen Kenntnisstand zur Reaktivität von Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexen einerseits und dem Cycloadditionsverhalten [30] von [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**3**) andererseits, sollte die Thermolyse der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a** und **6a** mit 1-Piperidinonitril und [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**3**) als Abfangreagenz unter Standardbedingungen zu 1,2,4- und/oder 1,2,3-Azadiphosphen-Wolframkomplexen führen.

Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle der Thermolysen der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a,6a** zeigte eine langsame und selektive Reaktion unter Bildung von Verbindungen mit AB-Spinsystemen (**96a**: $\delta = 339.5 / 111.8$; $J(P,P) = 15.5$ Hz; **96b**: $\delta = 342.3 / 112.9$; $J(P,P) = 8.0$ Hz); wobei deren Resonanzlagen und auch die Größenordnung der Kopplungskonstanten im Einklang mit den erwarteten 1,2,4-Azadiphosphol-Wolframkomplexen standen.

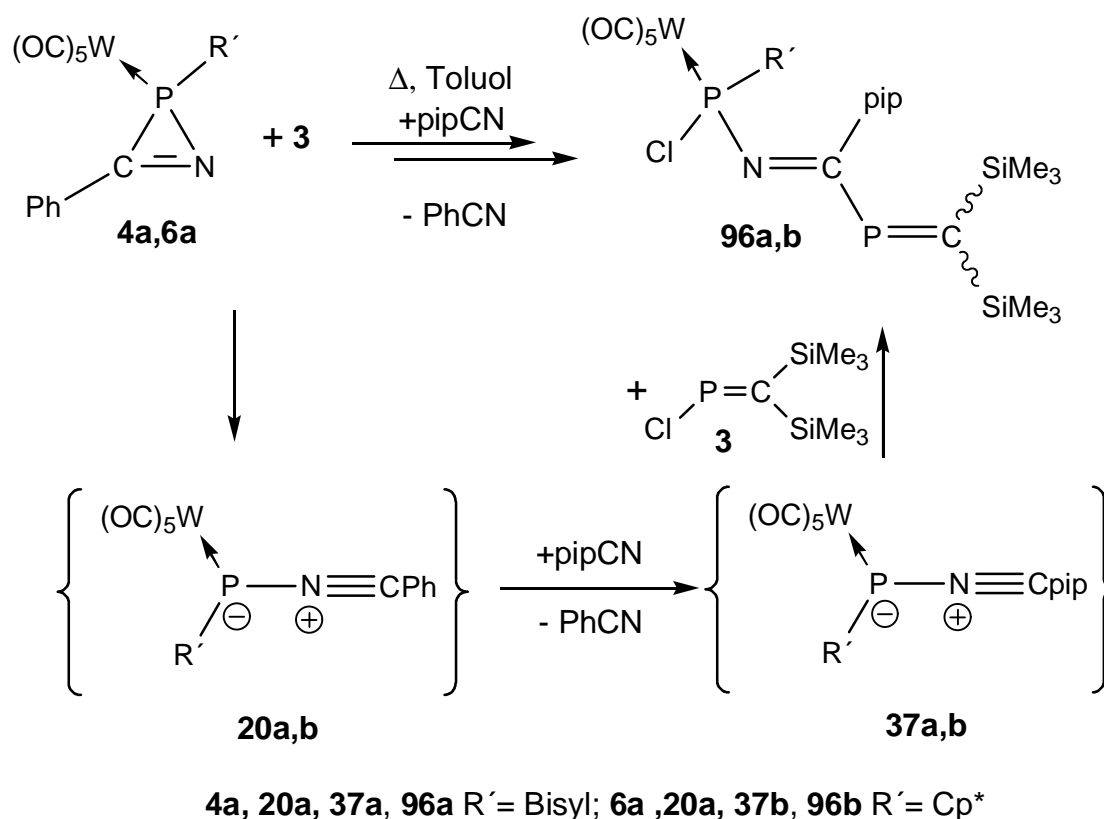
Einen ersten Hinweis auf eine unerwartete Produktbildung gaben die $^1J(P,W)$ -Kopplungskonstanten, deren Beträge deutlich größer als erwartet waren (**96a**: 284.7 Hz; **96b**: 305.1 Hz). Die Daten der massenspektrometrischen Untersuchungen ergaben jedoch die Molekülradikalkationen ($m/z = 848$ und 824) mit korrekten Isotopenmustern, aber mit merkwürdigen Fragmentierungsmustern, welche mit den Strukturvorschlägen cyclischer Systeme nicht übereinstimmten. Zusammen mit den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Experimenten an **96a,b** konnte nachgewiesen werden, daß in diesen Komplexen sowohl das $C=N$ - als auch das $C=P$ -Strukturelement vorhanden sein mußte; alle Daten sprachen für das Vorliegen der (2-Aza-1,4-diphospha-penta-2,4-dien)-Wolframkomplexe **96a,b** (Tabelle 31).

Tabelle 31: Ausgewählte ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der 2-Aza-1,4-diphospha-penta-2,4-dien-Wolframkomplexe **96a,b** (δ in [ppm], J in [Hz], P,P- und P,C-Kopplungskonstanten in Klammern).



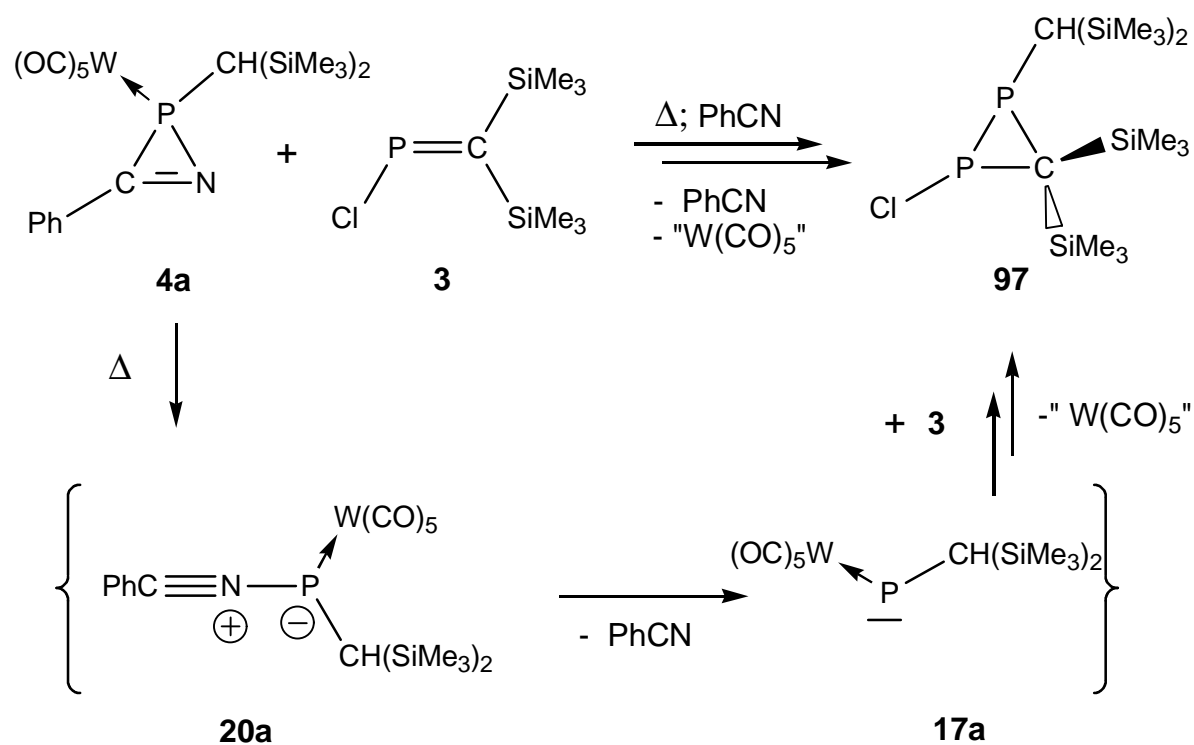
	P^{a}	P^{b}	$\text{N}=\text{C}$	$\text{P}=\text{C}$
96a	111.8 (15.0)	339.5	175.9 (101.0; 7.1)	200.3 (85.3)
96b	112.9 (8.0)	342.5	174.7 (101.4; 8.0)	200.3 (84.1)

Die Reaktionsprodukte konnten mittels Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral) isoliert und charakterisiert werden. Die kristallographische Untersuchung an Einkristallen des Komplexes **96a** lieferte den endgültigen Strukturbeweis für die Konstitution der Verbindung **96a** im Festkörper, wobei sofort die relative Anordnung des Cl-Atoms und der $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{C}=\text{P}$ -Gruppe an das 1,3-Dipolgerüst ins Auge fallen. Diese Anordnung verweist auf den Mechanismus der Reaktion, der als konzertierte 1,3-Addition des [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphans (**3**) an den intermediär gebildeten Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplex **37a** gedeutet werden kann (Schema 44). Dies ist insofern besonders bemerkenswert, da bislang alle bekannten organischen Nitrilium-Betainsysteme mit [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan an der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung reagierten ^[143].



Schema 44: Darstellung der Komplexe **96a,b** durch Addition des [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**3**) an die Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe **37a,b**.

Versuche zur Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** in Benzonitril in Gegenwart von vier Äquivalenten [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**3**), verliefen überraschend unter Bildung eines Produktes mit einem AB-Spinsystem bei hohem Feld, wobei das ^{31}P -NMR-Spektrum jedoch keine Phosphor-Wolfram-Kopplung zeigte ($\delta\text{P}_a = -10.4$; $\delta\text{P}_b = -120.2$; $J(\text{P,P}) = 218 \text{ Hz}$). Der spektroskopische Datenvergleich zeigte, daß es sich hier um das Diphosphiran-Derivat **97** ^[144] handelte. Die Vorstellungen zum Reaktionsverlauf sind in Schema 45 dargestellt und beinhalten eine [2+1]-Cycloaddition als den ersten produktbildenden Schritt, wobei der nachfolgende Verlust der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe thermisch induziert sein dürfte; vergleichbare Beobachtungen zur thermischen Dekomplexierung von Diphosphiran-Komplexen sind bekannt ^[145].



Schema 45: Thermolyse von 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **4a** in Benzonitril und in Gegenwart von [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan als Abfangreagenz.

3.8.3.1 Diskussion der Molekülstruktur des Wolframkomplexes **96a**

Die Konstitution des Wolframkomplexes **96a** im Festkörper konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Abbildung 25 zeigt die Molekülstruktur und in Tabelle 32 sind interessante Strukturdaten aufgeführt; weitere Daten zu der Struktur befinden sich im Anhang.

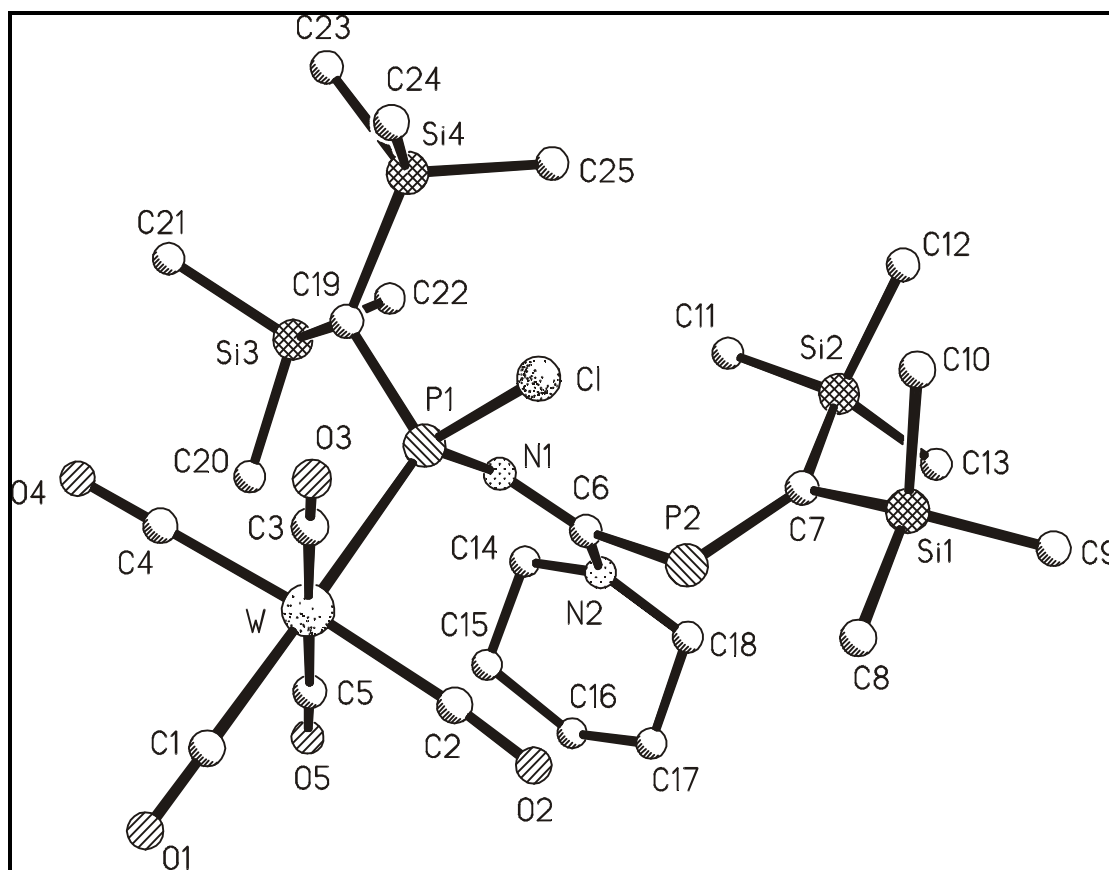


Abbildung 25: Molekülstruktur der Verbindung **96a** im Kristall (rapyd).

Der Vergleich mit dem η^1 -*s-trans*[1-Bis(trimethylsilyl)-3-ethoxy-4phenyl-2-phosphabutadien]pentacarbonylchrom(0) ^[146] **98** zeigt, daß die P-C-Doppelbindungen mit 166.9(5) pm bzw. 132.8(3) in **98**, die N(1)-C(6)- und P(2)-C(7)- Atomabstände in **96a** mit 130.3(5) bzw. 166.9(5) pm nahezu identisch sind; und stellen isofern zwei nahezu unabhängige Doppelbindungen dar, wie auch ein Vergleich mit $N_{sp}^2-C_{sp}^2$ - bzw. $C_{sp}^2-P_{sp}^2$ -Bindungen zeigt (131.3 bzw. 164.9 pm) ^[79]. Die Einfachbindung C(6)-P(2) liegt mit 188.0(5) pm eher im oberen Wertebereich. Weitere Strukturmerkmale für **96a** ist die η^1 -Koordination des Phosphoratoms P(1) an das $W(CO)_5$ -Fragment (W-P-Abstand 253.32(16) pm) und die P(1)-Cl-Bindung mit 214.31 pm, der Phosphor ist insgesamt tetraedrisch koordiniert.

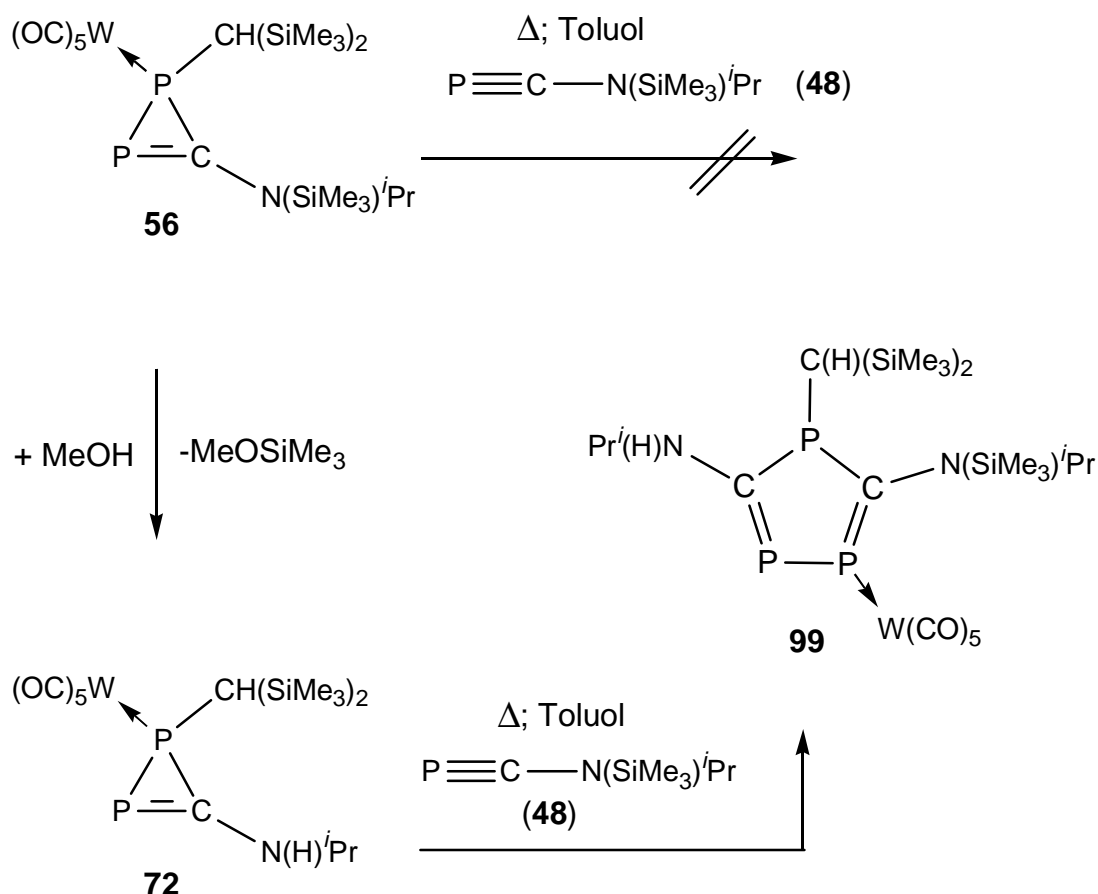
Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen (in [pm]), Bindungswinkel (in [°]) der Verbindung **96a**.

Bindungslängen			
W-(C1)	199.9(6)	P-Cl	214.31(16)
C(1)-O(1)	114.0(6)	P-C(19)	182.0(4)
P-N(1)	162.6(4)	W-(P)	253.32(16)
N(1)C(6)	130.3(5)	P(2)-C(7)	166.9(5)
N(2)-C(6)	133.3(6)	P(2)-C(6)	188.0(5)
Bindungswinkel			
Si(3)-C(19)-Si(4)	113.2(2)	Si(2)-C(7)-Si(1)	120.0(2)
C(7)-P(2)-C(6)	110.7(2)	C(6)-N(1)-P(1)	134.4(3)

3.9 Bildung des 1*H*-1,3,4-Triphosphol-Wolframkomplexes **99** durch selektive Ringerweiterung

Wie in der Einleitung kurz erwähnt wurde, zählen 1*H*-Diphosphiren-Komplexe eher zur Kategorie reaktiver Zwischenstufen als zu der stabiler Verbindungen. Insbesondere die Art solcher Komplexe mit homo- und heterodinuklearen 2π -Systemen zur Reaktion zubringen, ist bislang völlig unerforscht. Da bei einer der Thermolysereaktionen des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen **4a** in Gegenwart des Aminophosphaalkins **48** neben dem angestrebten 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplex **56**, auch die Bildung phosphorreicher Nebenprodukte beobachtet worden war, erschien es interessant, dieses Problem näher zu untersuchen.

Zuerst wurde die Umsetzung des kristallisierten 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes **56** mit 2,3-fachem Überschuß an Phosphaalkin **48** ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei jedoch im üblichen Temperaturintervall (65°C - 80°C) keine Reaktion festgestellt wurde (Schema 46). Auch die Idee einer vorgelagerten partiellen Hydrolyse von **56** wurde mittels Methanolyse nachempfunden, wobei festgestellt wurde, daß diese innerhalb von ca. 60 Minuten vollständig ablief und selektiv zu dem neuen Derivat **72** führte, was auch kristallin erhalten und vollständig charakterisiert wurde (siehe Kapitel 3.7). Führte man nun die Umsetzung des reinen Derivats **72** mit dem Phosphaalkin **48** unter ansonsten gleichen Bedingungen durch, so führt dies zur Bildung der Verbindung **99**, die ein ABMX-Spinsystem im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte. Durch Kristallisation konnte die Verbindung isoliert und als 1*H*-1,3,4-Triphosphol-Wolframkomplex **99** identifiziert werden (Schema 46).



Schema 46: Vergleichende Untersuchung zur Reaktivität der 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexe **56,72** gegenüber dem Phosphaalkin **48**

Wenngleich das ^{31}P -NMR-Spektrum des Komplexes **99** auf den ersten Blick dem ABM-Spinsystem der 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphetkomplexe **57a,b** ähnelte (siehe Kapitel 3.4), so lagen hier einige der Resonanzen (^{31}P **99**: $\delta = 225.1 / 94.3 / 48.9$) bei tieferem Feld und die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten sind mit 422,126 und 25 Hz deutlich kleiner.

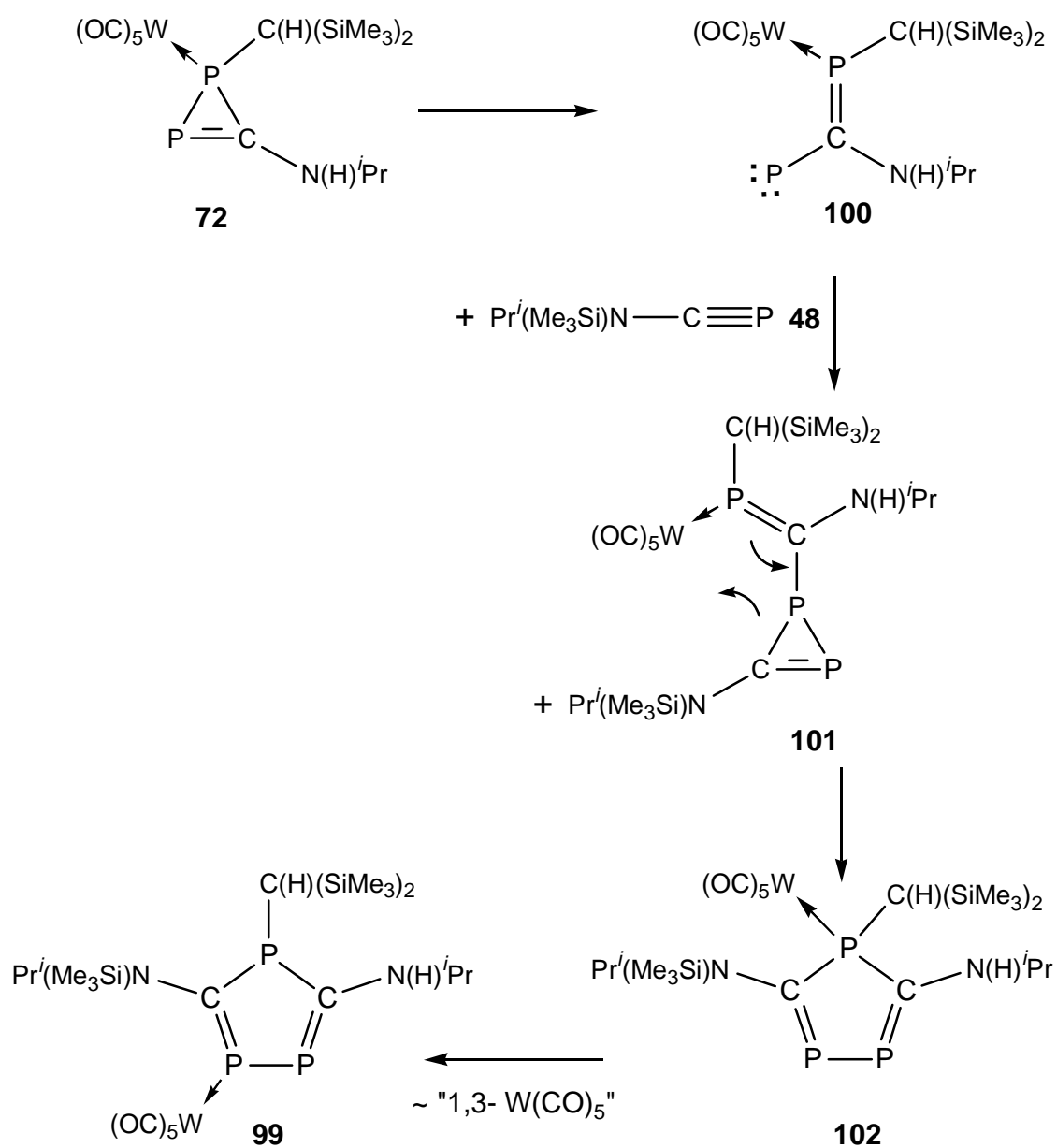
Vergleicht man die ^{31}P -NMR-Daten des 1,3,4-Triphosphol-Komplexes **99** mit denen der bekannten 1,2,4-Triphosphole **91** und **92**, so fällt insbesondere die unterschiedliche Lage der Phosphorresonanzen der dreifach koordinierten Phosphoratome auf (Tabelle 33). Besonders bemerkenswert ist, daß in Verbindung **92** eine Angleichung der chemischen Verschiebung der beiden benachbarten, nicht äquivalenten drei- und zweifach koordinierten Phosphoratome vorlagen. Dieser Effekt wird auf die Beteiligung des Elektronenpaares des dreifach koordinierten Phosphors an der π -Delokalisation zurückgeführt.

Um den Aspekt einer eventuell nur schwach ausgeprägten Pyramidalität des σ^3 -Phosphorzentrums in Komplex **99** für die Situation in Lösung näher zu untersuchen, wurden temperaturabhängige 2D-Heterokern-NMR-Experimenten ^[147] durchgeführt, wobei zwei besonders interessante Befunde erhalten wurden. Einerseits liegt bis -92°C ein dreifach koordiniertes planares Phosphorzentrum im Ringsystem vor und andererseits zeigt die

Isopropyl(trimethylsilyl)aminogruppe bis -45°C eine rasche Rotation um die N-C-Bindung. Die ^{13}C -NMR-Daten der Ringkohlenstoffe der Verbindung **99** spalten zu Multipletts auf (^{13}C (CDCl_3): $\delta = 211$ („q“, m_c); 182 (br, m_c)), deren einzelnen Kopplungskonstanten nicht ermittelt werden konnten. Dennoch gelang durch NOE-Experimente die Zuordnung ^[147].

Die ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur belegen, daß sich in dem Molekül nur zwei magnetisch verschiedene Trimethylsilyl-Gruppen befinden. Die Signallagen und Kopplungen der ^{29}Si -NMR-Resonanzen ($\delta = 5.6$ m_c ; 3.6 m_c , $J(\text{Si}, \text{P}) = 6.0$ Hz) liegen im gleichen Wertebereich, wie sie auch für Verbindung **92** beobachtet wurden. Auffallend ist aber, daß bei ^{31}P -NMR-Untersuchungen bei 30°C die Signale leicht verbreitert sind, sie jedoch bei Abkühlung schärfer werden. Bei Temperaturerhöhung wird die Linienverbreiterung deutlich vergrößert, eine Erklärung für dieses Phänomen gibt es bislang nicht.

Als mögliche Erklärung für die Bildung von Komplex **99** ist die nachfolgende Reaktionssequenz in Betracht zu ziehen (Schema 47), wobei es plausibel scheint, daß sich die 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexe **56** und **72** hinsichtlich ihrer elektronischen Fähigkeiten unterscheiden, reaktive Phosphandiyllderivate wie **100** zu stabilisieren; wobei die Bildung der Phosphandiyllderivate **100**, durch P-P-Bindungsspaltung aus **56** oder **72** gebildet werden könnte. Ein so gebildetes Phosphandiyl-Derivat **100** könnte in einer raschen [2+1]-Cycloadditionsreaktion das 1*H*-Diphosphiren-Derivat **101** bilden, welches durch Ringerweiterung zu dem 1,3,4-Triphosphol-Wolframkomplex **102** führt. Eine nachfolgende 1,3-Verschiebung des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes in **102** würde zu dem Endprodukt **99** liefern. Diese Hypothese basiert auf älteren Befunden und Erklärungsmodellen zum Reaktionsverhalten reaktiver 1*H*-Diphosphiren-Komplexe, wobei eine P-P- ^[148] oder P-C-Bindungsspaltung ^[109] als jeweiliger Primärschritt der Produktbildung vorgeschlagen wurde. Auch über Wanderungen von Metall(0)-komplexfragmenten von $\sigma^3\lambda^3$ - zu $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphorzentren wurde mehrfach berichtet ^[149] ^[150].



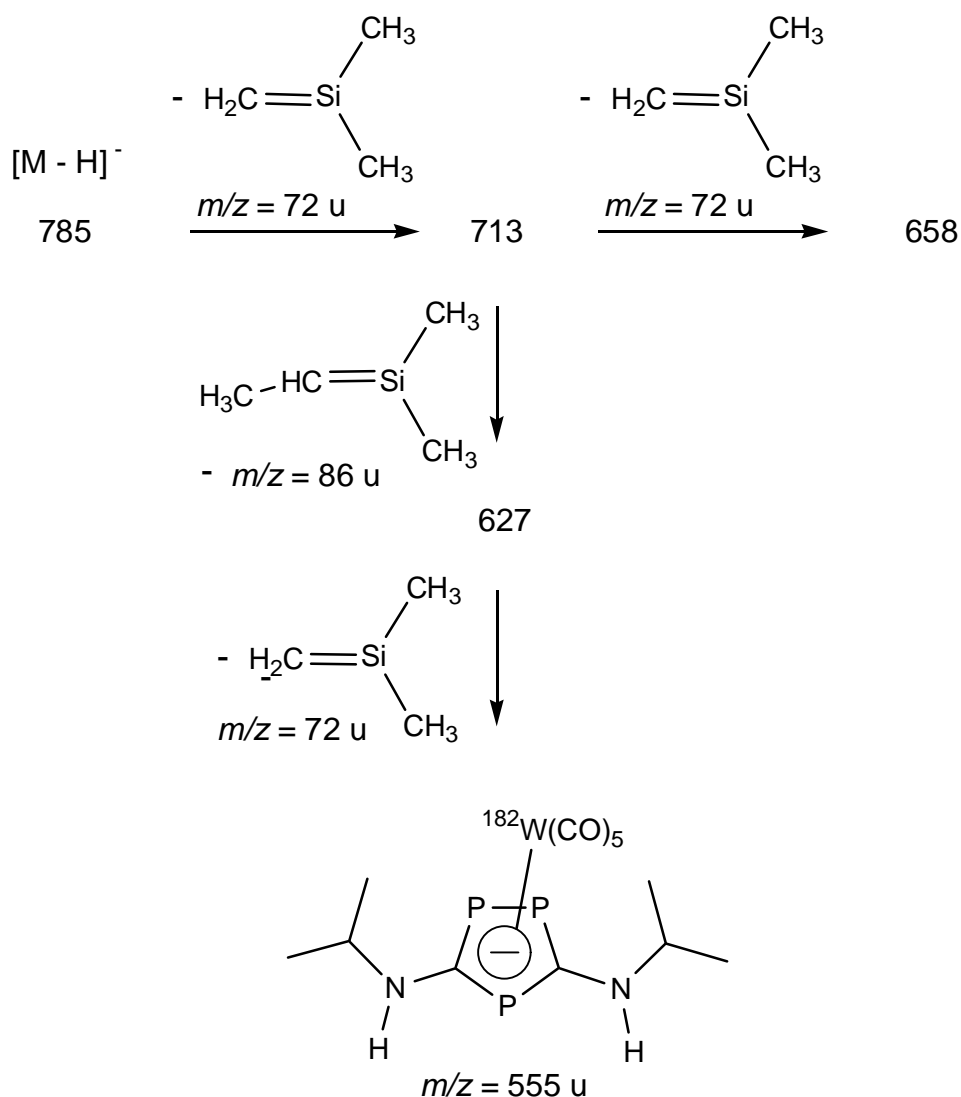
Schema 47: Vorschlag zur Bildung des 1,3,4-Triphosphol-Wolframkomplexes **99**.

Tabelle 33: Ausgewählte ^{31}P -NMR-Daten der Derivate **91**, **92** und **99** im Vergleich (CDCl_3 ; δ in [ppm]; J in [Hz]).

	δ			J			
	$P_A P_B C$	$P_A P_B C$	$PPCP_X$	$J(P_A P_B)$	$J(P_X P_A)$	$J(P_X P_B)$	$J(PW)$
99	220.8	88.3	40.4	422.3	126.5	25.9	230.4
91 [132]							#
92 [134]	288.3	180.0	179.0	571.2	14.3	11.5	#

entfällt.

Der massenspektroskopische Nachweis des ^{182}W -Molekül-Radikalkations des 1,3,4-Triphosphol-Wolframkomplexes **99** [151] gelingt durch chemische Ionisation mittels Ammoniak als Trägergas, wobei es sowohl im positiven CI-Spektrum als $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($m/z = 787$) als auch im negativen CI-Spektrum als $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($m/z = 785$) mit jeweils korrektem Isotopenmuster nachgewiesen werden konnte. Die Elementarzusammensetzung der Verbindung wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt. Im negativen CI-Mode zeigt der Komplex **99** eine ungewöhnliche Fragmentierungssequenz, wobei nicht zuerst die Wolframpentacarbonyl-Gruppe durch sukzessive Abspaltung von Kohlenmonoxid abgebaut wird, wie es für Azaphosphol- oder Diazaphosphol-Wolframkomplexe typisch ist, sondern es erfolgt der selektive Abbau der exocyclischen Substituenten. Das Fragmention mit der Massenzahl $m/z = 555$ entspricht in der Summenformel und dem Isotopenmuster dem η^5 -Triphosphol-Wolframpentacarbonylkomplex (Schema 48).



Schema 48: Fragmentierung von Komplex **99** unter CI-MS-Bedingungen.

Die Verbindung **99** konnte einkristallin erhalten und durch röntgendiffraktometrische Untersuchung (-130°C) bestimmt werden, wobei die Messungen an unterschiedlich präparierten Einkristallen durchgeführt wurden. Das Ergebnis war in unabhängigen Bestimmungen gleich; wobei in beiden Fällen die Isopropyl- und Trimethylsilylgruppe der einen Aminogruppe jeweils eine starke Fehlordnung zeigten, was die Qualität der Struktur deutlich beeinträchtigte. Dennoch konnte ermittelt werden, daß jeweils zwei unabhängige Moleküle pro Zelle vorliegen und daß sich bevorzugt solche Komplexe ausbilden, in denen jeweils die Isopropylaminogruppe am Stickstoff in die dem koordinierten Phosphorzentrum abgewandte Richtung zeigt und die andere Aminogruppe eine nicht koplanare Anordnung mit dem Fünfring bevorzugte. Die Atomkonnektivität des Rings und der direkt gebundenen Atome wurden bestätigt, darüberhinaus gelang es näherungsweise, die Atomabstände des Fünfringsystems sowie die Winkelsumme des dreifach koordinierten Phosphorzentrums zu

bestimmen (Abbildung 26), wobei bei gleichen Meßtemperaturen (-130°C) die Winkelsummen identisch waren (Abbildung 26).

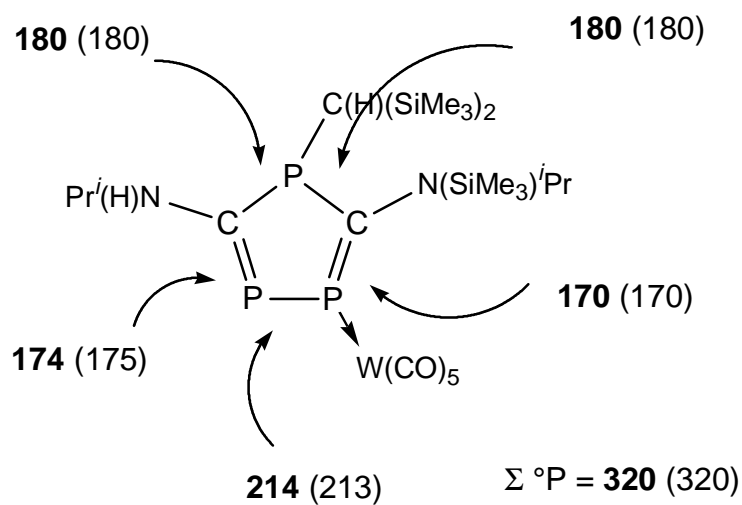
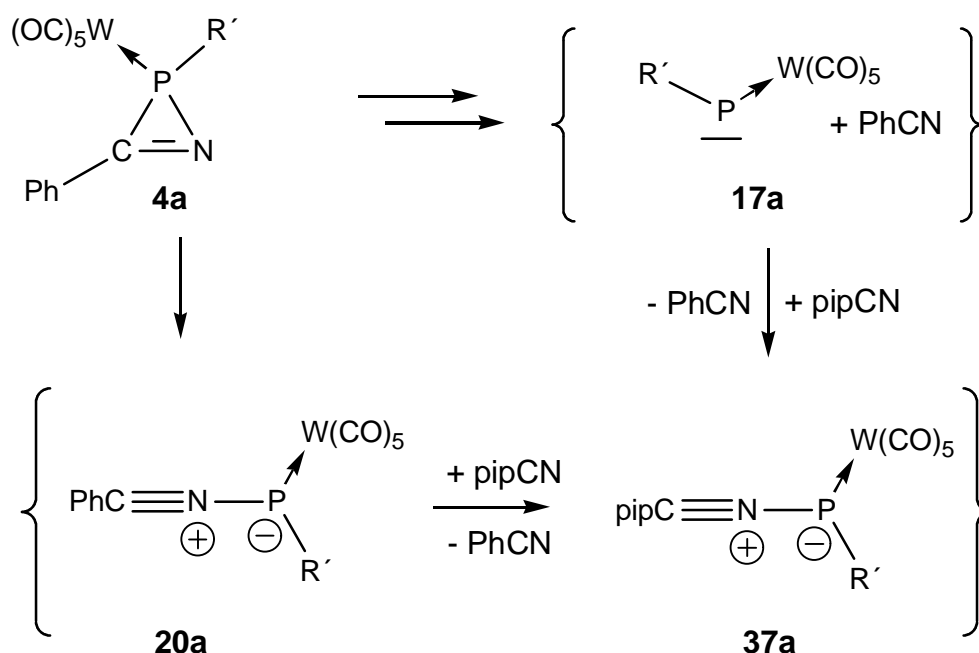


Abbildung 26: Bindungsparameter des 1,2,4-Triphosphol-Wolframkomplexes **99** im Kristall; **1. Molekül** (Wert fett) in der Zelle - (2. Molekül in der Zelle) (Wert in Klammern); alle Werte gerundet (Angaben in [pm]).

4 Entwicklung einer neuen Route zu hochreaktiven Nitrilumphosphan-Ylid-Wolframkomplexen

Bisherige und ältere [7] [56] [63] Untersuchungen der thermisch induzierten Ringöffnung von 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen in Lösung ergaben, daß zwei reaktive Intermediatstypen durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen generiert und auch synthetisch planbar genutzt werden konnten: Nitrilumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe und terminale Phosphandiyl-Wolframkomplexe. Da die Bindungssituation der Nitrilumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe auch als Lewis-Säure/Base-Addukt eines terminale Phosphandiyl-Wolframkomplexes und eines Nitrils beschrieben werden kann, konnte folglich die Nitrileinheit in **20a,b**, ganz analog zur Ligandensubstitution an Übergangsmetallnitrilkomplexen, [152] durch Zugabe einer stärkeren Lewis-Base wie z.B. 1-Piperidinonitril zur Reaktionslösung Benzonitril substituiert werden, was auch als Transylidierung des Nitrilumphosphan-Ylid-Komplexes **20a,b** bezeichnet wurde [56] (Schema 49).



Schema 49: Modell der Bildung des Nitrilumphosphan-Ylid-Wolframkomplexes **20a** und der Transylidierung zu **37a**.

Andererseits besteht mechanistisch betrachtet auch die Möglichkeit, daß der terminale Phosphandiyl-Komplex **17a** mit 1-Piperidinonitril in einer [1+1]-Addition den Nitriliumphosphan-Ylid-Komplex **37a** gebildet wurde (Schema 49).

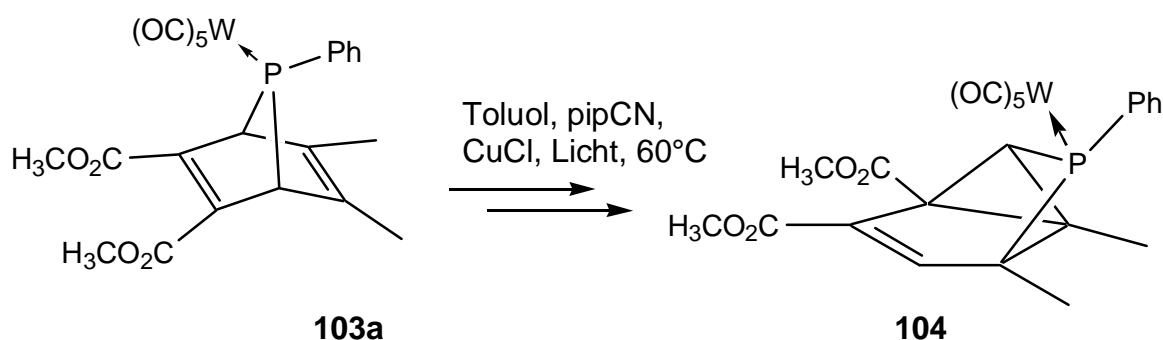
Somit erschien es interessant, nach der Verwendbarkeit einer neuen Vorstufe für terminale Phosphandiyl-Komplexe zur Erzeugung reaktiver Nitriliumphosphan-Ylid-Komplex zu suchen. Über die ersten Ergebnisse wird in dem nachfolgenden Kapitel berichtet.

4.1 Erzeugung der Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe **37c,d** durch thermische Zersetzung der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe **103a,b** in Gegenwart von 1-Piperidinonitril

Es ist seit Mitte der 80iger Jahre literaturbekannt, daß sich durch Thermolyse der 7-Phosphanorbornadien-Komplexe **103a,b** [76], die terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexe **17c,d** in Lösung intermediär erzeugen lassen. Daher erschien es als vielversprechend, diese mit 1-Piperidinonitril zur Reaktion zu bringen und mit geeigneten Abfangreagenzien in [3+2]-Cycloadditionsreaktionen zu Fünfringheterocyclen-Komplexen umzusetzen.

Die Reaktionsbedingungen, die zur Bildung der neuen Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe **37c,d** führen sollten, sollten möglichst mit den vorherigen (Kapitel 3.3) vergleichbar sein, daher wurde versucht, die Thermolysetemperatur der Methyl- oder Phenylsubstituierten 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe **103a,b** bei 75°C zu halten. Dies sollte durch Zugabe katalytischer Mengen an Kupfer(I)chlorid erzielt werden, wenngleich die genaue Wirkung des Kupfer(I)chlorids unbekannt ist. Aber es ist bekannt, daß in Toluol die Bildung der terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexe **17c,d** unter diesen Bedingungen bereits oberhalb von 60°C einsetzt.

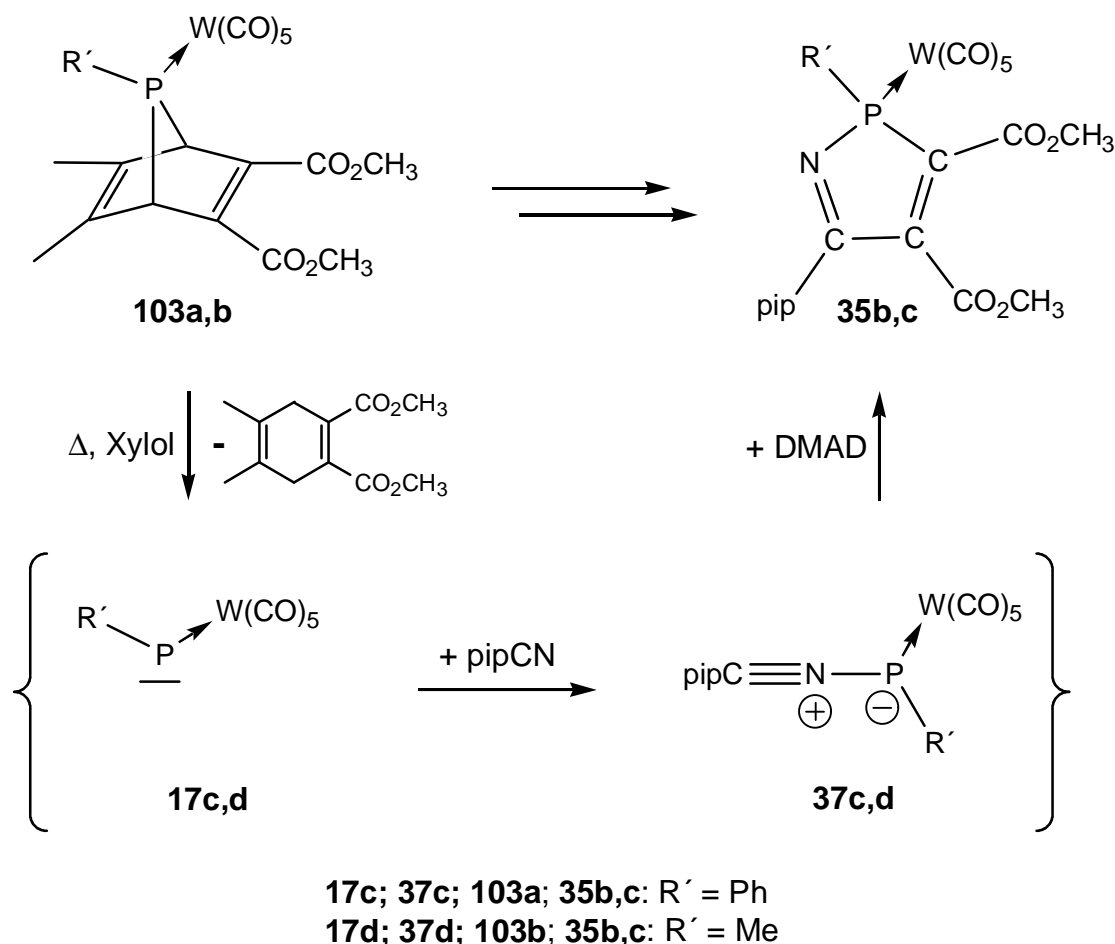
Erste Versuche, den 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplex **103a** unter Zugabe geringer Mengen Kupfer(I)chlorids in Gegenwart von vier Äquivalenten 1-Piperidinonitrils bei 60 °C umzusetzen, verliefen nicht wie geplant (Schema 50). Nach 48 Stunden konnte ³¹P-NMR-spektroskopisch nur die Bildung des Produktes **104** ($\delta = 16$; $^1J(\text{P,W}) = 239.7 \text{ Hz}$) beobachtet werden. Die Isolierung ergab, daß es sich bei **104** um eine literaturbekannte Verbindung, [153] [154] handelt, die durch Einwirkung von Sonnenlicht aus dem 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplex **103a** gebildet wird.



Schema 50: Bildung von Komplex **104** bei der Thermolyse des 7-Phospha-norbornadien-Wolframkomplexes **103a** durch Sonnenlicht [153] [154].

Es wurde daher angenommen, daß möglicherweise die Temperatur der Thermolyse nicht ausreichend gewesen war und dadurch das zur Reaktionslösung hinzugegebene Nitril keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf nehmen konnte, da sich der Komplex **104** intramolekular bildete. Es zeigte sich weiterhin, daß die Untersuchungen, die bei 120°C ohne Verwendung von Kupfer(I)chlorid durchgeführt wurden, schneller und selektiver verliefen. Die Reaktion der Komplexe **103a,b** mit 1-Piperidinonitril und DMAD verliefen nicht nur erstaunlich selektiv, da nun z.B. Komplex **104** nicht mehr auftrat, sondern es wurde neben den erwarteten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen **35b,c** keine Bildung von Δ^3 -1,3,2-Oxazaphospholen-Wolframkomplexen beobachtet (Schema 51). Festzuhalten ist weiterhin, daß im Unterschied zu den vergleichbaren Reaktionen des 2-Bisyl-2*H*-azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** weder *P*-Methyl- oder *P*-Phenyl-substituierte 1*H*-Phosphiren-Komplexe noch 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe beobachtet wurden.

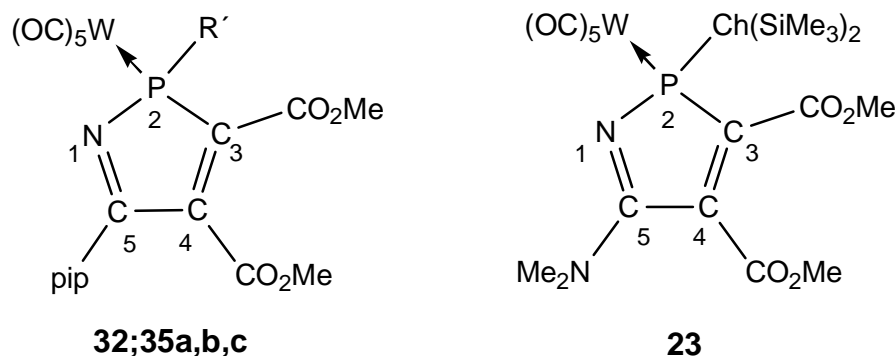
Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle ergab neben den Hauptprodukten (**35b**: $\delta = 78.8$ (s, $^1J(P,W) = 254.0$ Hz; **35c** $\delta = 76.0$ (s, $^1J(P,W) = 248.7$ Hz) nur zwei intensitätsschwache Singulets bei 125.6 ppm (bei **103a**) und 124.4 ppm (bei **103b**) (zusammen ca. 5% Produktanteil). Die Isolierung der Reaktionsprodukte **35b,c** gelang durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie und Kristallisation bei $-20^\circ C$.



Schema 51: Bildung und Abfangreaktion der *P*-Phenyl- oder Methyl-substituierten Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe **37c,d**.

Der Konstitutionsvorschlag der Komplexe **35b,c** leitet sich aus den NMR-Untersuchungen an Lösungen (C_6D_6) und auch den IR- und MS-Daten ab. Im Fall des Komplexes **35c** wurde die Zusammensetzung durch korrekte Elementaranalysewerte und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt. Wie aus Tabelle 34 ersichtlich ist, weisen die Komplexe **35b,c** eine Hochfeldverschiebung von etwa 6 ppm im Vergleich zu dem Bisyl-2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **35a** auf, wobei die Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten jeweils um ca. 4 Hz differieren. Im Unterschied zu den ^{31}P -Daten sind die ^{13}C -Resonanzen der Ringkohlenstoffatome erstaunlich lage- und kopplungskonstant.

Tabelle 34: Ausgewählte ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (C_6D_6 , δ in [pm]; J in [Hz]) der 2*H*-1,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexe **23** [56], **32** [56], und **35a-c**.



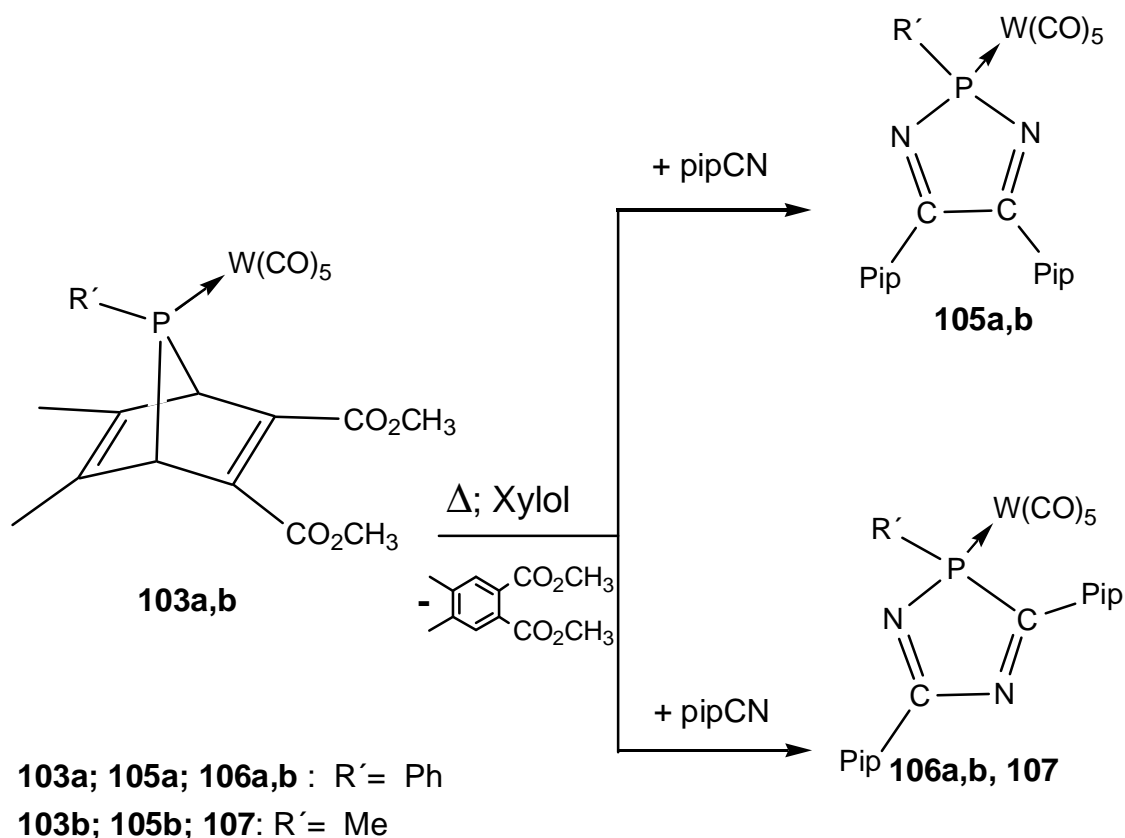
Nr.	R'	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J(\text{P},\text{W})$	$\delta^{13}\text{C}$ ($J(\text{C},\text{P})$)		
				C ³	C ⁴	C ⁵
23 ^[56]	CH(SiMe ₃) ₂	85.6	249.7	139.2 (21.2)	158.4 (5.3)	161.8 (7.3)
32 ^[56]	CH(SiMe ₃) ₂	84.5	250.1	139.2 (21.2)	158.0 (5.9)	161.5 (7.2)
35a	Cp*	78.4	#	#	#	#
35b	Ph	78.8	254.0	140.0 (21.1)	159.3 (7.6)	160.9 (5.4)
35c	Me	76.0	248.7	141.6 (21.1)	159.7 (8.4)	160.2 (5.4)

nicht aufgenommen.

Die massenspektrometrische Untersuchungen des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **35c** zeigt den Molekül-Radikalkationpeak ($m/z = 622$) mit korrektem Isotopenmuster. Unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation erfolgte die Hauptfragmentierung durch sukzessive Abspaltung von Kohlenmonoxid aus der Wolframpentacarbonylgruppe, sowie durch den nachfolgenden Abbau der exocyclischen Substituenten, während eine Fragmentierung des Ringgerüsts nicht festgestellt werden konnte.

Auch die Nebenproduktbildung, die aus den ^{31}P -NMR-Spektren entnommen worden war, wurde weiter untersucht. Wie *F. Mathey et al.* Mitte der 80iger Jahre gezeigt hatte, führen Thermolysereaktionen von 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **103a,b** in Gegenwart von Alkinen zu den entsprechenden 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplexen. Über Zersetzungsreaktionen in denen nur Nitrile als Abfangreagenzien verwendet worden waren, wurde jedoch bislang nicht berichtet. Daher sind wurden hier die Reaktionen der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe **103a,b** in Xylol und in Gegenwart des 1-Piperidinonitrils untersucht, wozu 0.6 mmol der Wolframkomplexes **103a,b** in 10 ml Xylol gelöst und mit 4.7 mmol (0.5 ml) 1-Piperidinonitril versetzt und 3.5 bis 4 Stunden bei 120 °C gerührt

wurden. Die anschließende ^{31}P -NMR-Untersuchung zeigte, daß nicht nur die erwarteten $2H$ -1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexe **105a,b** gebildet wurden, sondern auch die $2H$ -1,2,4-Diazaphosphol-Wolframkomplexe **106a,b,107** (Schema 52). Auffallend war, daß bei vergleichbaren Thermolysereaktionen der $2H$ -Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a** und **6a** in Gegenwart des 1-Piperidinonitrils nur die $2H$ -1,3,2-Ringisomere gebildet wurden (siehe Kapitel 3.3.3).



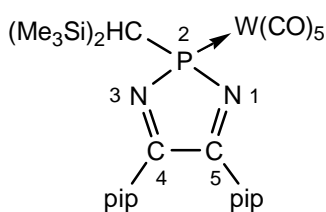
Schema 52: Synthese der Diazaphosphol-Wolframkomplexe **105a,b**, **106a,b** und **107**.

Die Konstitutionsvorschläge der $2H$ -Diazaphosphol-Wolframkomplexe **105a,b,106a,b** und **107** leiten sich aus den Lösungs-NMR-spektroskopischen Daten ab; hierzu ausgewählte NMR-Daten sind in Tabelle 35 und

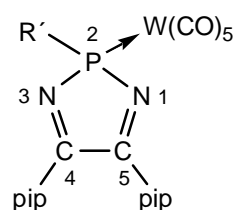
Tabelle 36 aufgeführt. Der Wechsel der P -Substituenten Bisyl, Cp^* , Ph, und Me am Phosphor bei den $2H$ -1,3,2-Diazaphosphol-Derivaten führt zu einer signifikanten Änderung der ^{31}P -NMR-Verschiebung und insbesondere im Fall der $2H$ -1,4,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexe **106a,b** und **107** auch der Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten.

Generell fällt jedoch auf, daß die sterisch anspruchsvoller *P*-substituierten Derivate einen Trend zu tieffeldverschobenen Resonanzen zeigen. Deutlichere Wirkung hat die Variation der am Ringkohlenstoff gebundenen Substituenten, wie z.B. 1-Piperidino durch Phenyl, im Derivat **108** [155], was einen Tieffeldshift der ^{31}P -Resonanz von etwa 30 ppm bewirkt. Weitere direkte Vergleiche sind jedoch nicht möglich, da bislang keine Derivate beschrieben worden sind, die in 3-Position eine 1-Piperidino-Gruppe tragen.

Tabelle 35: Ausgewählte ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3 , δ in [pm]; J in [Hz]) der 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexe **105a,b**.



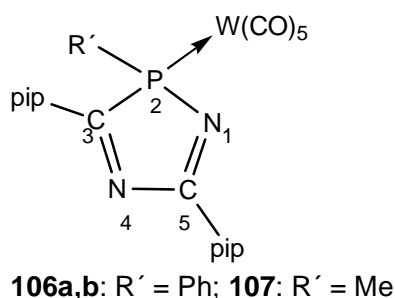
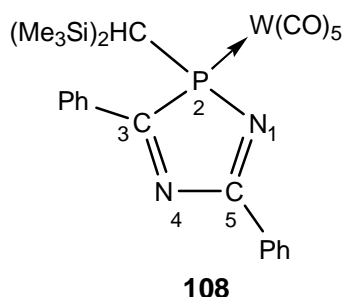
34a



105a: $\text{R}' = \text{Ph}$, **105b:** $\text{R} = \text{Me}$; **38a:** $\text{R}' = \text{Cp}^*$

Nr.	R'	$\delta \text{ } ^{31}\text{P}$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ (Ring)		
			$^1J(\text{P},\text{W})$	C4/5	$J(\text{P},\text{C})$
34a [56]	$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	133.2	264.3	160.7	6.4
38a [56]	Cp^*	137.7	278.1	161.6	2.5
105a	Ph	125.6	270.1	160.7	5.8
105b	Me	124.4	262.2	161.3	5.9

Tabelle 36: Ausgewählte ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3 , δ in [pm]; J in [Hz]) der 2*H*-1,4,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexe **106a,b** und **107**.



Nr.	R'	$\delta^{31}\text{P}$		$\delta^{13}\text{C}$ -			
			J(P,W)	C3	J(P,C)	C5	J(P,C)
108 ^[56]	CH(SiMe ₃) ₂	110.6	227.9	198.5	22.3	169.5	5.1
106a	Ph	80.3	257.2	160.4	11.0	159.9	5.2
106b	Ph	78.8	254.0	165.6	15.2	169.2	4.2
107	Me	70.6	248.5	167.3	3.9	185.6	2.6

entfällt.

Sehr interessant war, daß im Fall des Phenyl-2*H*-1,4,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexes **106** bei Raumtemperatur zwei Isomere vorliegen (Abbildung 27), wobei das entsprechende Methyl-Derivat **107** dieses Verhalten nicht zeigte. Eine plausible Erklärung dieses Phänomens könnte sein, daß bei Raumtemperatur eine eingeschränkte freie Drehbarkeit des 1-Piperidino-Substituenten um die N-C_{Ring}-Achse vorliegt, wodurch so das freie Elektronenpaar einmal auf der gleichen Ringseite wie die Wolframpentacarbonylgruppe wäre und das andere Mal auf der entgegengesetzten Seite.

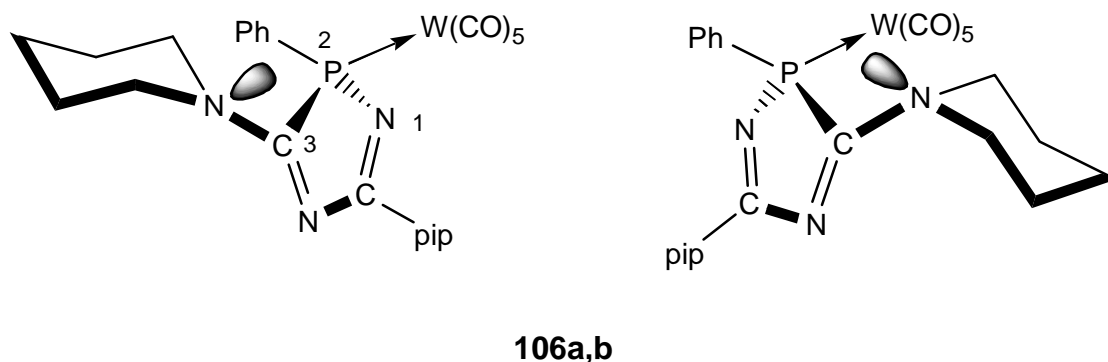


Abbildung 27: Mögliche Deutung der Isomerenbildung der Phenyl-2*H*-1,2,4-Diazaphosphol-Wolframkomplexe **106a,b**.

4.2 Diskussion der Molekülstruktur des 2-Methyl-2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **35c**

Die Struktur der Verbindung **35c** im Festkörper konnte röntgenstrukturanalytisch bestätigt werden. Der fünfgliedrige 2*H*-1,2-Azaphosphol-Ring liegt nahezu planar vor (Abweichung: 3 pm). Die N(1)-C(8)- und C(7)-C(6)- Bindungen sind mit 131.9(2) pm und 135.0(2) pm vergleichbar mit den entsprechenden Bindungen des Bisyl-substituierten Derivats **32a** [156] (N=C: 131.2 pm; C=C: 133.8 pm). Die unterschiedliche sterische Belastung der [RPW(CO)₅]-Einheit (**32a**: R = CH(SiMe₃)₂; **35c**: R = Me) führt zu einer Verkürzung der Bindungsabstände im Methyl-Derivat **35c** (W-P 249.96(6); C(9)-P 181.4(2)) gegenüber dem Bisyl-Derivat **32a** (W-P 252.37(11); C(9)-P 183.6(4)). Der gleiche Trend zeigt sich auch bei den W-P-C(6)-Bindungswinkeln in **32a** mit 114.97(6)° und in Verbindung **35c** mit 119.26(14)°.

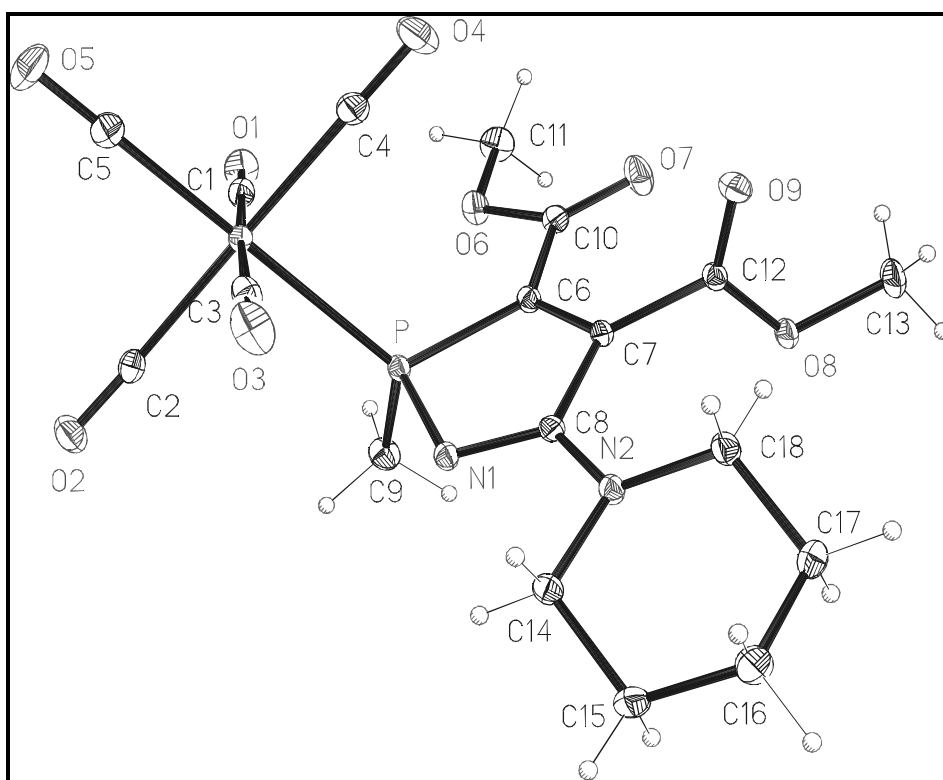


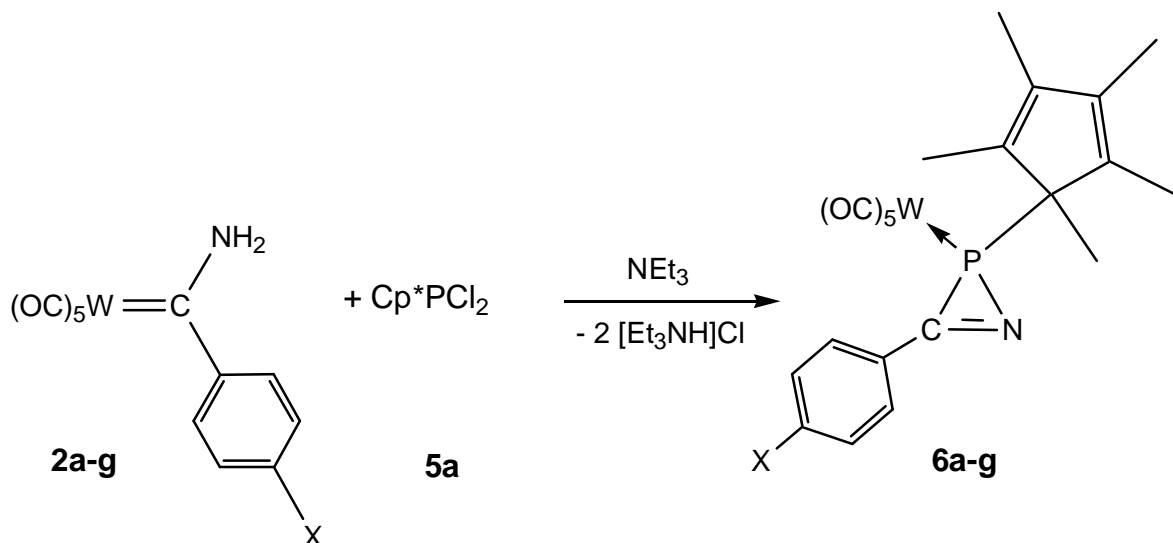
Abbildung 28: Molekülstruktur des 2-Methyl-2*H*-1,2-azaphosphol-Wolframkomplexes **35c** (uschi).

Tabelle 37: Ausgewählte Bindungslängen in [pm] und –winkel [°] der Verbindung **35c**.

Bindungslängen			
W-P	249.96(5)	C(7)-C(6)	135.0(2)
P-N(1)	168.22(15)	C(6)-P	181.51(17)
N(1)-C(8)	131.9(2)	C(9)-P	181.4(2)
C(8)-C(7)	151.3(2)		
Bindungswinkel			
N(1)-P-C(6)	93.6(2)	P-C(6)-C(7)	108.36(12)
C(6)-C(7)-C(8)	111.10(14)	C(7)-C(8)-N(1)	114.74(15)
C(8)-N(1)-P	111.60(12)		

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde im ersten Teil (Kapitel 2) die Synthese der 2-Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **6a-g** untersucht (Schema 53).



Schema 53: Synthese der 2-Pentamethylcyclopentadienyl- 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **6a-g**.

Anhand von ³¹P-NMR-spektroskopischen Befunden und aufgrund der isolierten Zwischenstufen **10a-g**, aber auch des Nebenproduktes **9** (Abbildung 29), konnte eine Modellvorstellung zum Reaktionsverlauf der mehrstufigen Reaktion erarbeitet werden, die vorgestellt und diskutiert wird. Die Komplexe **6b**, **10b,c** und **9** wurden zusätzlich durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestimmt.

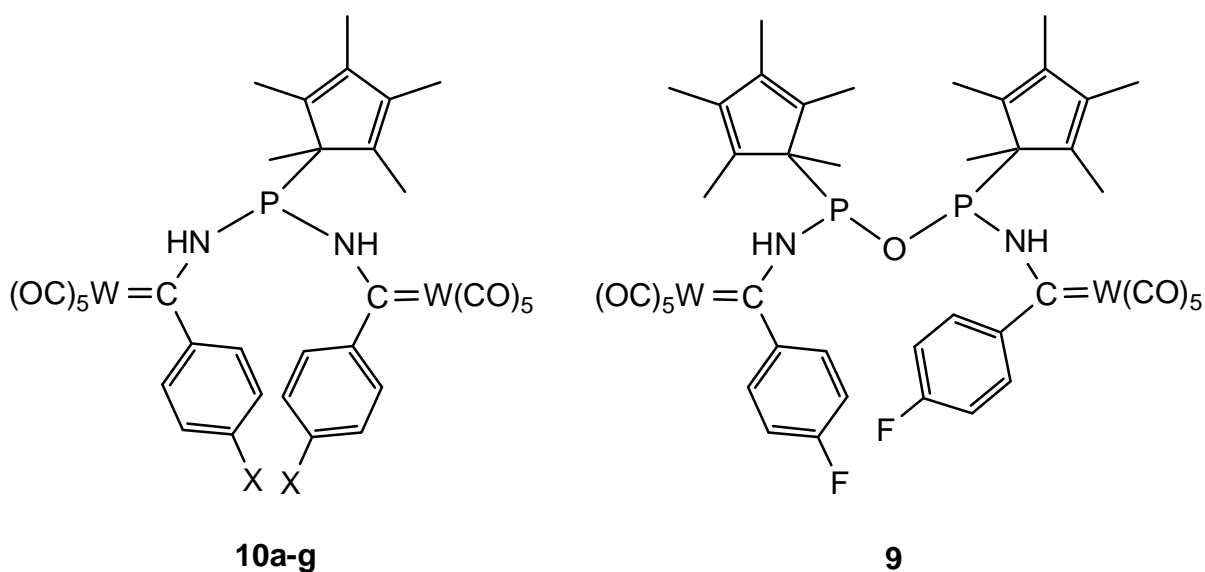
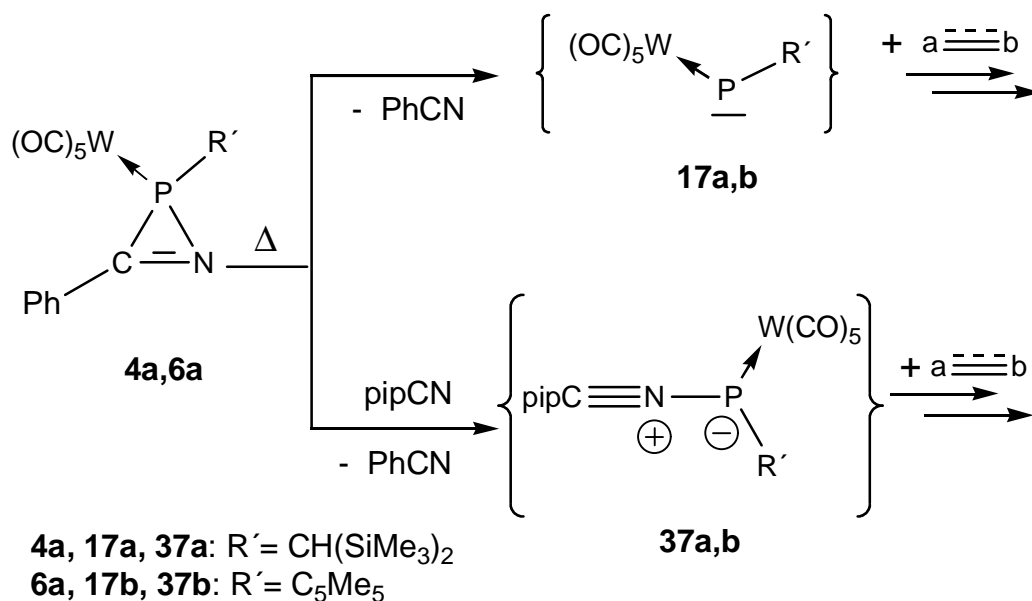


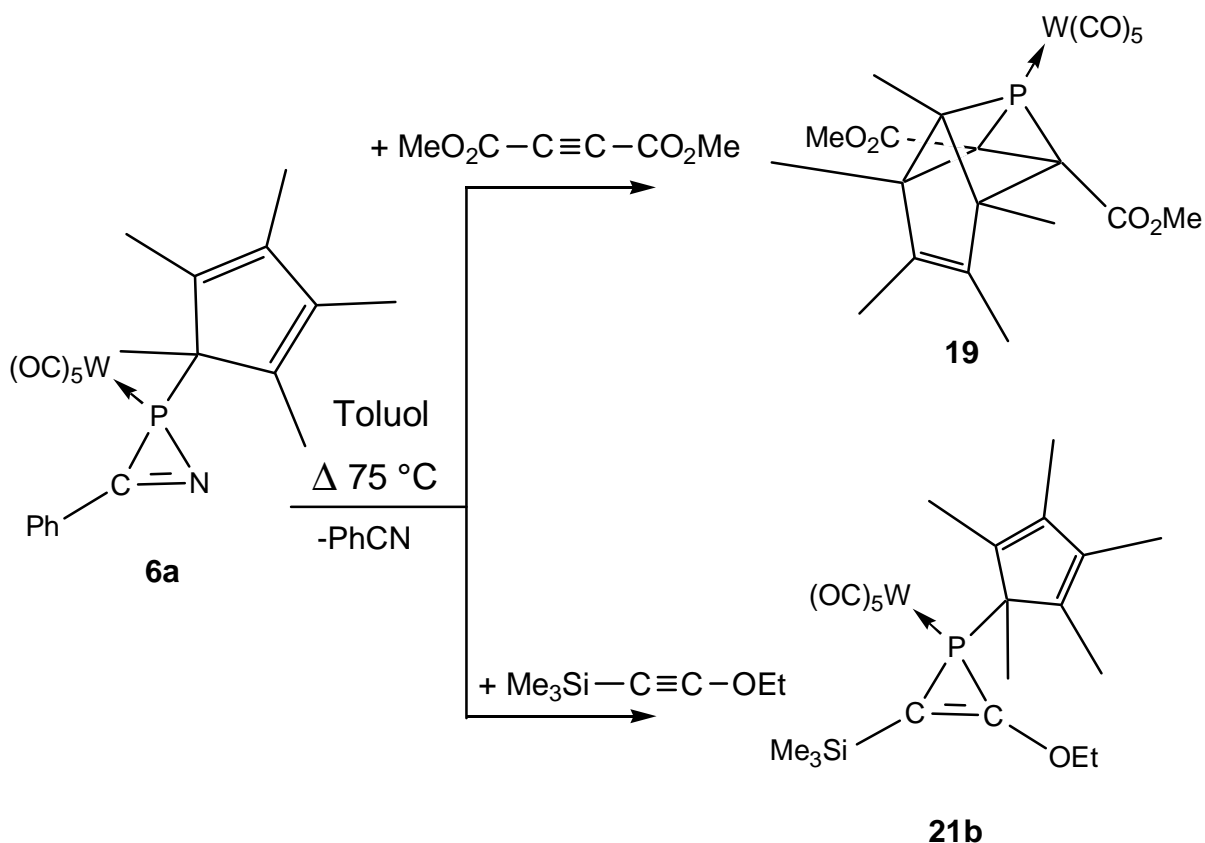
Abbildung 29: Zwischenstufen und ein Nebenprodukt der von der Synthese Cp*-substituierter 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe.

Im zweiten, umfangreicheren Teil der Arbeit (Kapitel 3) wurden Thermolysen der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a**, **6a** in Lösung in Gegenwart von Mehrfachbindungssystemen vergleichend untersucht; hierbei wurden Alkin-, Nitril- und Phosphaalkin-Derivate eingesetzt. Insgesamt sollte so das duale Precursorverhalten der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a** und **6a** zur Bildung der terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexe **17a,b** und Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe **37a,b** für die Heterocyclensynthese abgeschätzt werden (Schema 54).



Schema 54: 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a**, **6a** als duales Precursor-system.

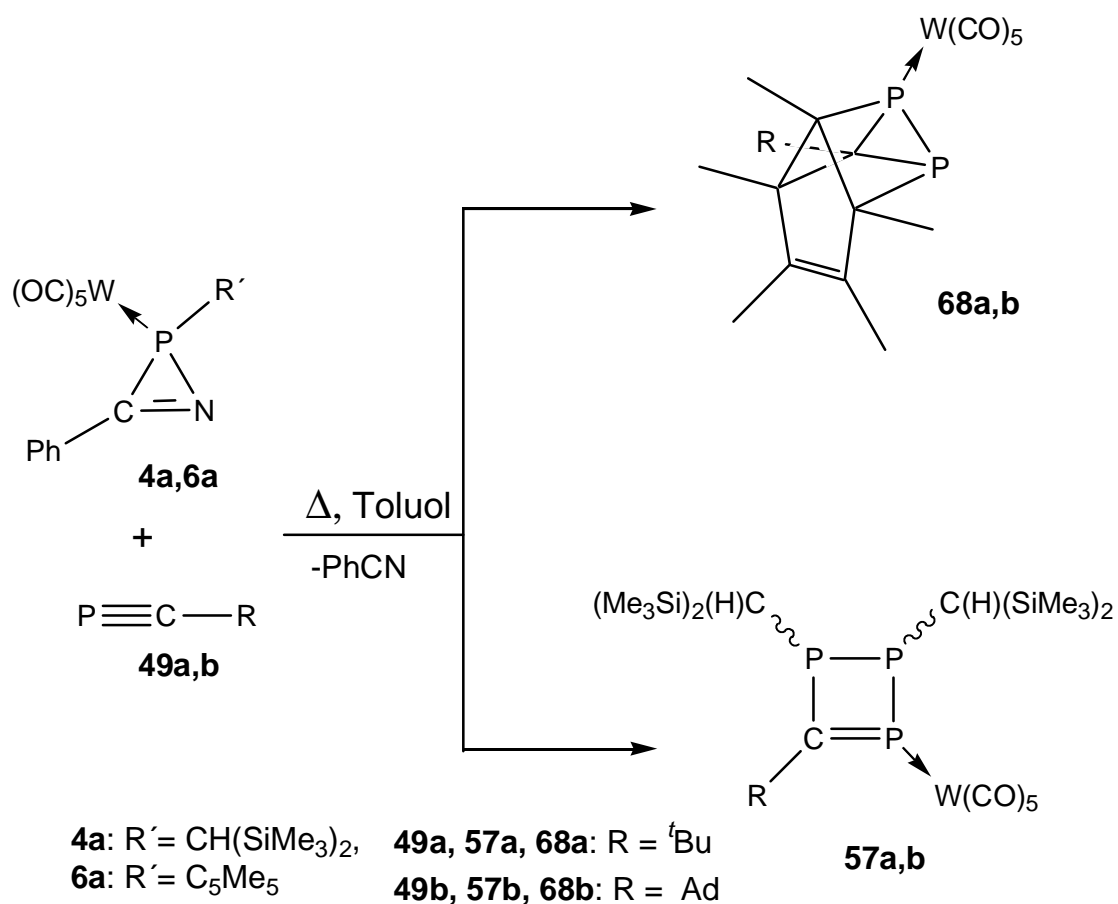
Durch die hier durchgeführten Untersuchungen zur Thermolyse der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a**, **6a** in Toluol in Gegenwart eines Abfangreagenzes (sogenannte Zweikomponentenreaktionen), konnte eine Vielzahl neuartiger Komplexe dargestellt werden. Auffallend war die Tendenz von *P*-Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Dreiringverbindungen in einer nachfolgenden intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen aufzubauen (Schema 55). Dies kann besonders anschaulich am Beispiel der Reaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** mit den beiden Alkinderivaten $Me_3Si-C \equiv C-COEt$ und $MeO_2C-C \equiv C-CO_2Me$ (DMAD) illustriert werden, die aufgrund ihrer unterschiedlichen HOMO/LUMO-Energielagen ausgesucht worden waren. Während im ersten Fall mit DMAD hochselektiv die Käfigverbindung **19** erhalten wurde, gelingt im zweiten Fall problemlos die Synthese des 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplexes **21b** (Schema 55) (Kapitel 3.2).



Schema 55: Zweikomponentenreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **6a** mit unterschiedlichen Alkinen.

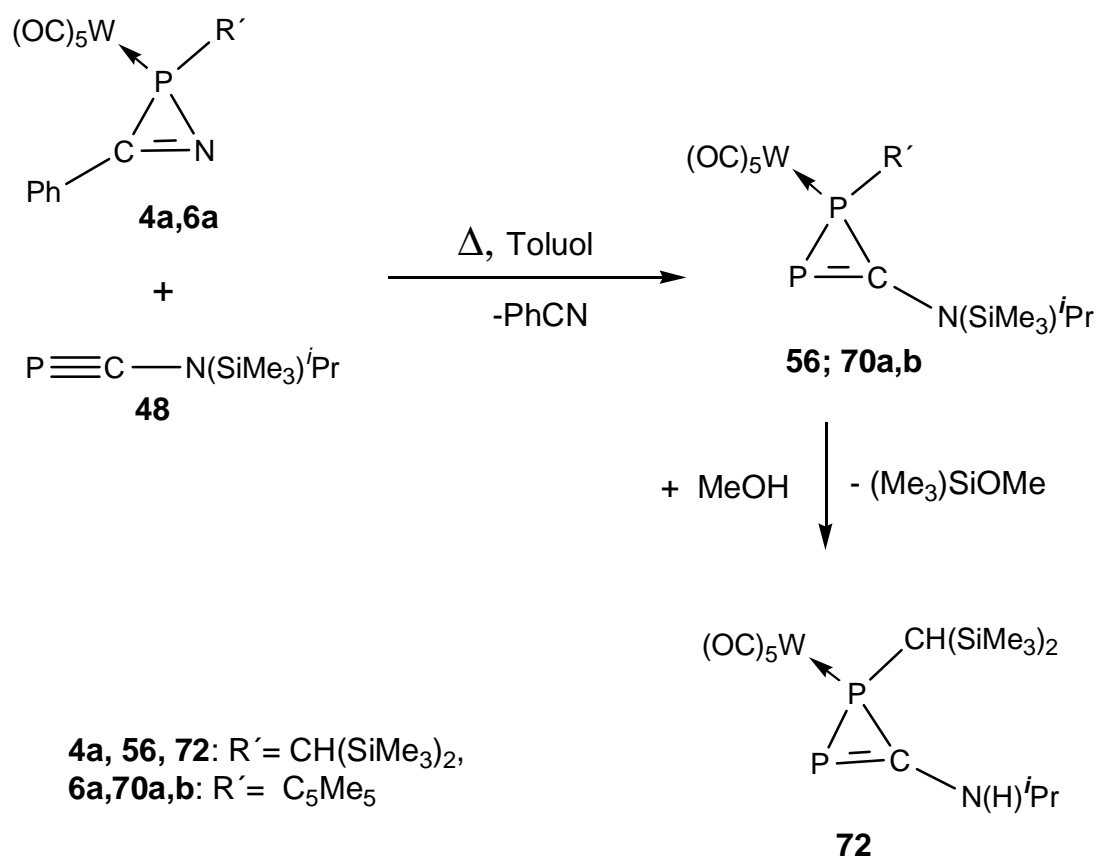
Aus der Literatur war vorher bekannt gewesen, daß *P*-Bis(trimethylsilyl)-substituierte terminale Phosphandiyl-Wolframkomplexe unter [2+1]-Cyloaddition mit unterschiedlichen π -Systemen dreigliedrige *P*-Heterocyclen-Komplexe und entsprechend substituierte Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe unter [3+2]-Cylcoaddition fünfgliedrige *P*-Heterocyclen-Komplexe bilden.

Ganz analog verliefen die Reaktionen von Komplex **6a** mit Alkyl-substituierten Phosphaalkinen zu den Komplexen **68a,b**. Im Unterschied dazu war im Fall des *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** ein Einschub des terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexes **17a** in das Ringsystem des primär gebildeten 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes begünstigt, wodurch nach Verlust eines $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes sich die 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphet-Wolframkomplexe **57a,b** bildeten. Von Komplex **57b** wurde die Kristallstruktur bestimmt (Schema 56) (Kapitel 3.7).



Schema 56: Zweikomponentenreaktion der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a,6a** mit den Phosphaalkinen **49a,b**.

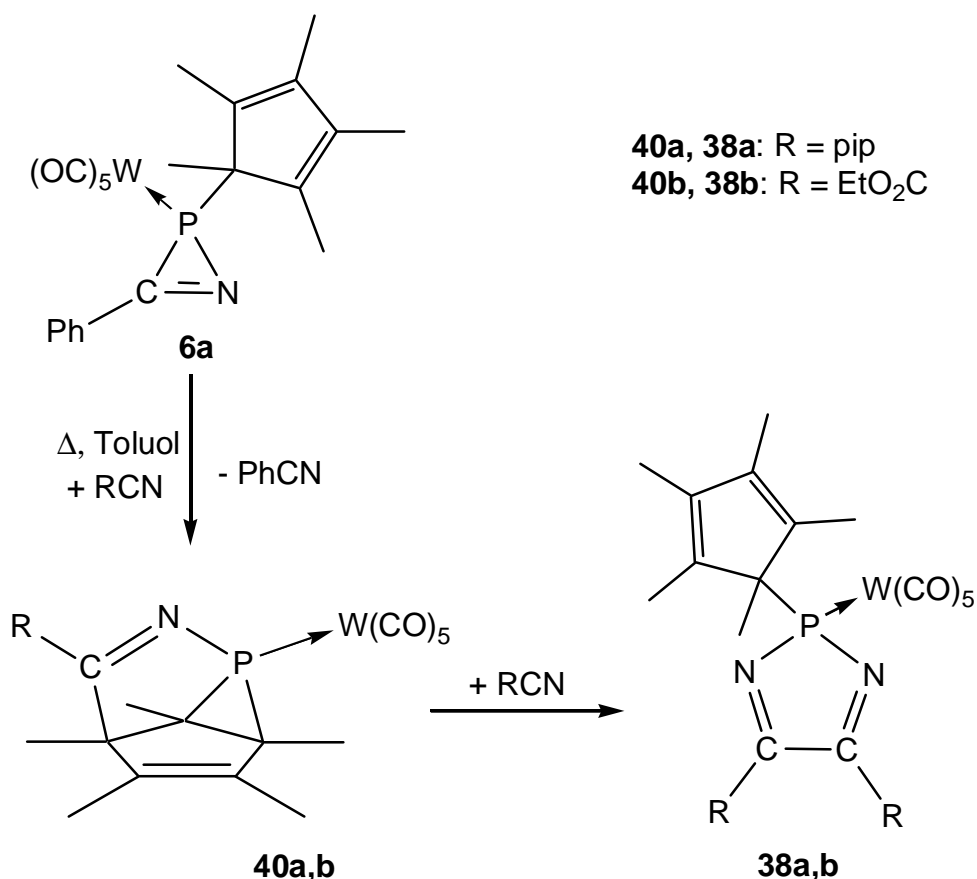
Sehr interessant war der Befund, daß bei der Verwendung von Isopropyl(trimethylsilyl)-aminomethylidinphosphan **48** weder die eine noch die andere Folgereaktion festgestellt wurde; in beiden Fällen bildeten sich die entsprechend substituierten 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexe **56** und **70a,b** (Schema 56)(Kapitel 3.7.4). Ein interessantes Detail dieser Produkten ist die unterschiedlich ausgeprägte Eigenschaft diastereomere Komplexe zu bilden, was in Kapitel 3.7.5 diskutiert wird. Der 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplex **56** wurde zusätzlich durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt.



Schema 57: Thermolyse der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a,6a** in Gegenwart des Aminophosphaalkins **48** und Reaktion von **56** zum 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes **72**.

Bemerkenswert ist auch die Methanolyse des Komplexes **56** zu **72**, welches das erste Beispiel einer solchen Reaktion repräsentiert; auch die Konstitution von **72** wurde zusätzlich durch Einkristallröntgenstrukturanalyse abgesichert.

Völlig unerwartet verlief die Zweikomponentenreaktion von **6a** mit 1-Piperidionitril und Ethylcyanoformiat, da sich die Käfigverbindungen **40a,b** bildeten, die als erste Beispiele *intramolekularer Abfangreaktionen* der entsprechenden Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe anzusehen sind (Schema 58)(Kapitel 3.4).



Schema 58: Zweikomponentenreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** mit Nitrilen.

Auch die zum Problemkreis der Dreikomponentenreaktion –2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex, Nitril und Abfangreagenz– und damit zum Auftreten und synthetischen Verwendung von Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexen durchgeführten Studien erbrachten überraschende und sehr interessante Resultate.

Die erste untersuchte Reaktion war die des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Benzonitril, welche zwar auch zu dem erwarteten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **18b** führte, dieser sich aber als überraschend instabil erwies und in einer nicht vollständig geklärten Reaktion mit **25** den ersten 7-Aza-1-phosphanorbonadien-Wolframkomplex bildete (Abbildung 30) (Kapitel 0). Diese Reaktion konnte zwar optimiert, die Bildung von nicht identifizierten Nebenprodukten aber nicht vollständig vermieden werden. Die Konstitution von Komplex **25** wurde auch durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert.

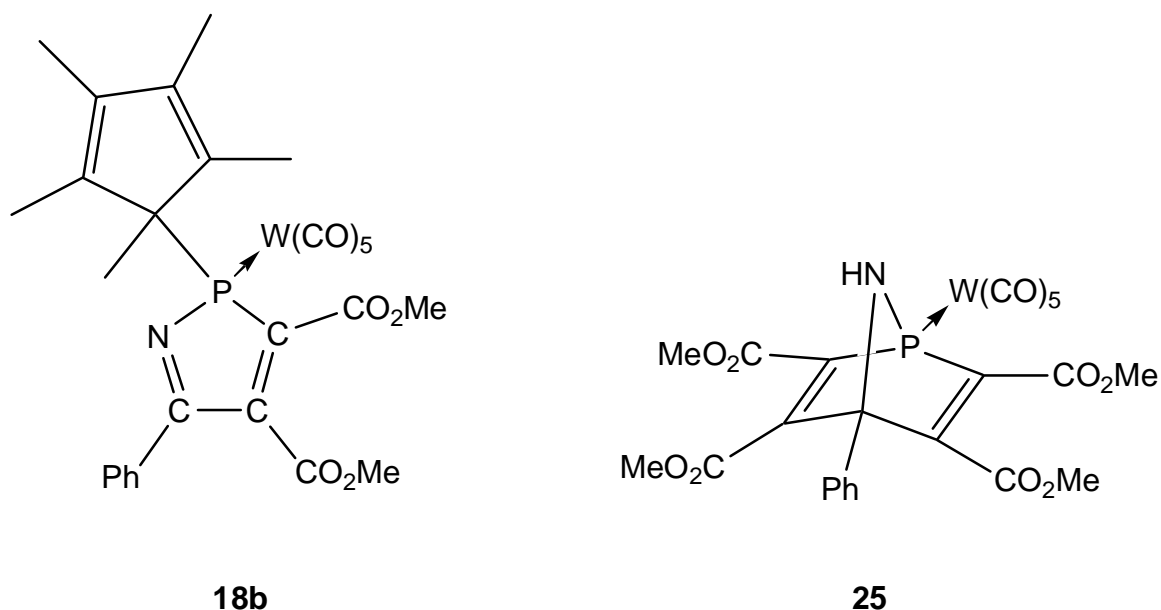
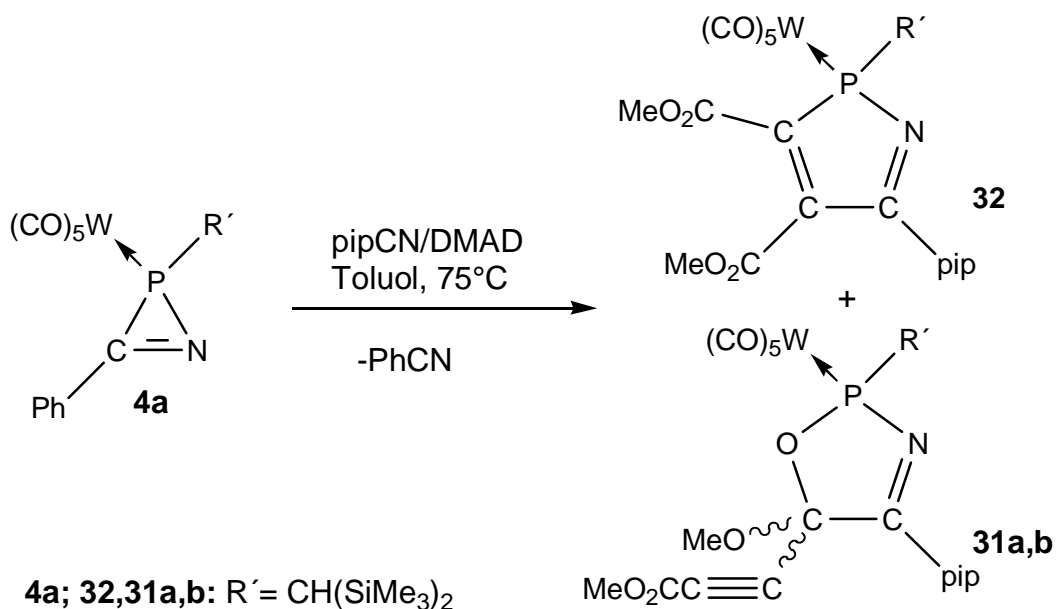


Abbildung 30: Durch Dreikomponentenreaktion erhaltene N,P-Heterocyclen-Komplexe **18b** und **25**.

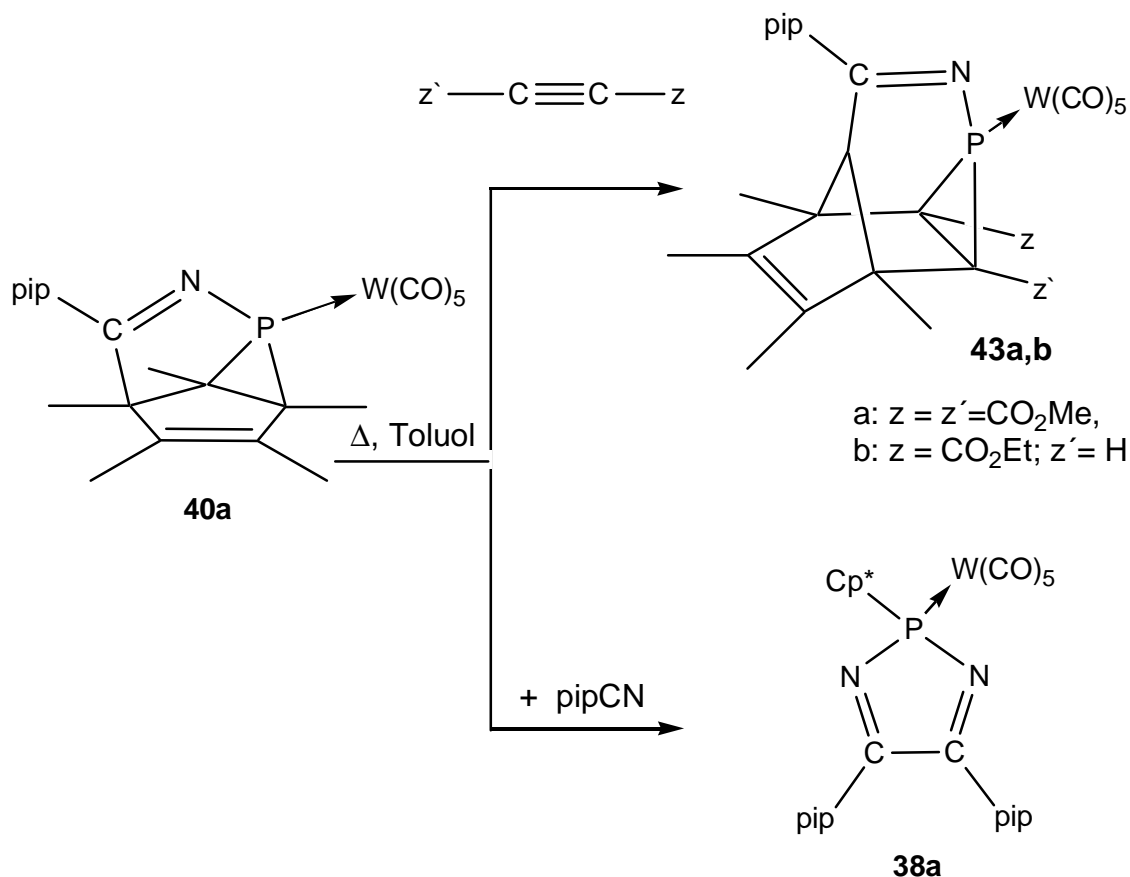
Vergleichende Untersuchungen zur Dreikomponentenreaktion der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a** und **6a** mit 1-Piperidinonitril zeigten, daß im Fall von **4a** die früher beschriebene Produktbildung der Komplexe **31a,b** und **32** nicht nur reproduziert, sondern nun auch die Produkte isoliert werden konnten (Schema 59)(Kapitel 3.3).



Schema 59: Dreikomponentenreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a** mit 1-Piperidinonitril und DAMAD.

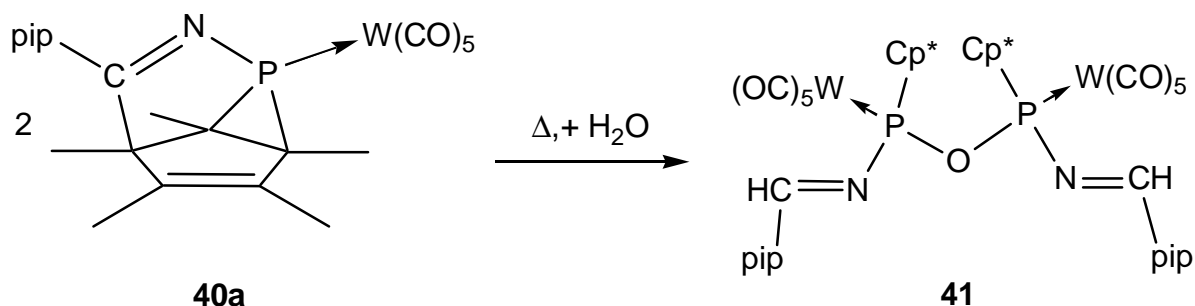
Im Unterschied dazu, verlief die Reaktion von **6a** völlig unselektiv zu einem Vielproduktgemisch, was nur ^{31}P -NMR-spektroskopisch analysiert werden konnte.

Dennoch gelang es, durch die Verwendung des Komplexes **40a**, in einer Art *konsekutiven Dreikomponentenreaktion*, entscheidende Einblicke in den Reaktionsverlauf und die Konstitution der gebildeten Produkte zu bekommen. So konnte durch Reaktion mit 1-Piperidinonitril der *2H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **38a** und mit Alkinen die Käfigverbindungen **43a,b** selektiv erhalten werden (Schema 60) (Kapitel 3.5).



Schema 60: Selektive Folgereaktionen des Komplexes **40a**.

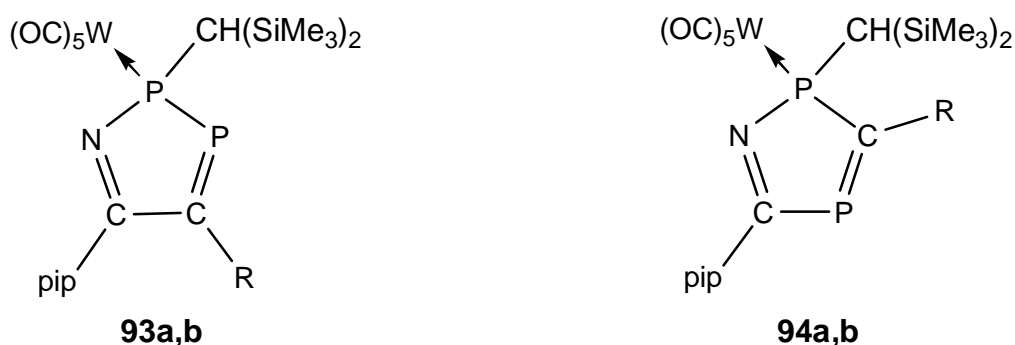
Die Komplexe **38a** und **43a** wurden auch strukturell aufgeklärt. Auch ein in der ersten Reaktion gebildetes Nebenprodukt, der Komplex **41**, konnte isoliert und strukturell charakterisiert werden (Schema 61).



Schema 61: Folgereaktionen des Komplexes **40a**.

Besonders bemerkenswert an diesen beiden Reaktionen, die zu den Komplexen **38a** und **43a** führten, ist, daß sie auf ein ungewöhnliches Substrat-spezifisches Reaktionsvermögen des Komplexes **40a** verweisen; für beide Reaktionen wird ein unterschiedlicher Reaktionsmechanismus vorgestellt und diskutiert (Kapitel 3.5).

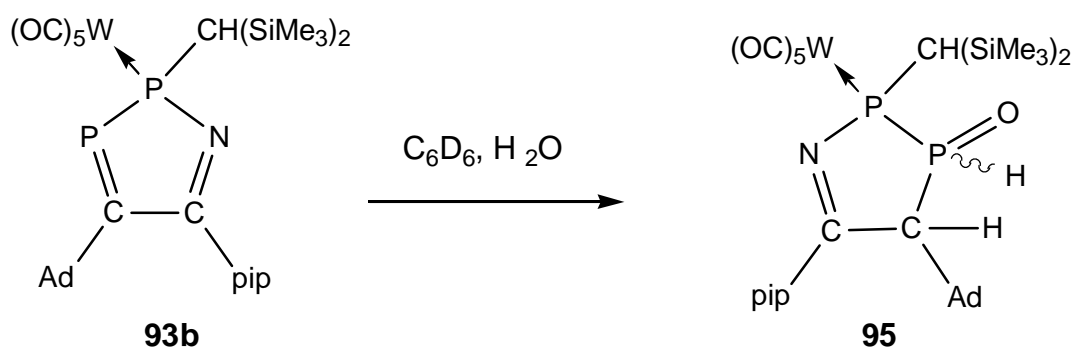
Eher erwartet verlief dagegen die Dreikomponentenreaktion des *2H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **4a** mit 1-Piperidinonitril und den beiden Phosphaalkinen **49a,b**, welche zu den beiden ringisomeren *2H*-Azadiphosphol-Wolframkomplexen **93** und **94** führten, wobei das Verhältnis **93a:94a** 8:1 und **93b:94b** 3:1 betrug (Abbildung 31) (Kapitel 3.8).



93a; 94a: R = ^tBu, **93b; 94b:** R = Ad

Abbildung 31: Reaktionsprodukte **93a,b** und **94a,b** der Thermolysereaktion des *2H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **6a** in Gegenwart der Phosphaalkine **49a,b** und 1-Piperidinonitrils.

Von diesen Komplexen konnte nur **93b** isoliert und charakterisiert werden; jedoch gelang es durch Hydrolyse den Komplex **95** zu erzeugen und dessen Kristallstruktur zu bestimmen (Schema 62).



Schema 62: Folgereaktion des 2*H*-1,2,3-Azadiphosphol-Wolframkomplexes zu Komplexderivat **95**.

Vergleichsweise unerwartet war auch die Dreikomponentenreaktion von 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **4a** und **6a** mit dem 1-Piperidinonitril und dem als Syntheseäquivalent für $\text{P}\equiv\text{C-SiMe}_3$ eingesetzten [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphans, welches zur Bildung der acyclischen 1,3-Additionsprodukte **96a,b** führte (Abbildung 32); auch können als weitere Beispiele für das intermediäre Auftreten der Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe **37a,b** verstanden werden. Die Konstitution des Komplexes **96a** wurde mittels Einkristall-röntgenstrukturanalyse abgesichert.

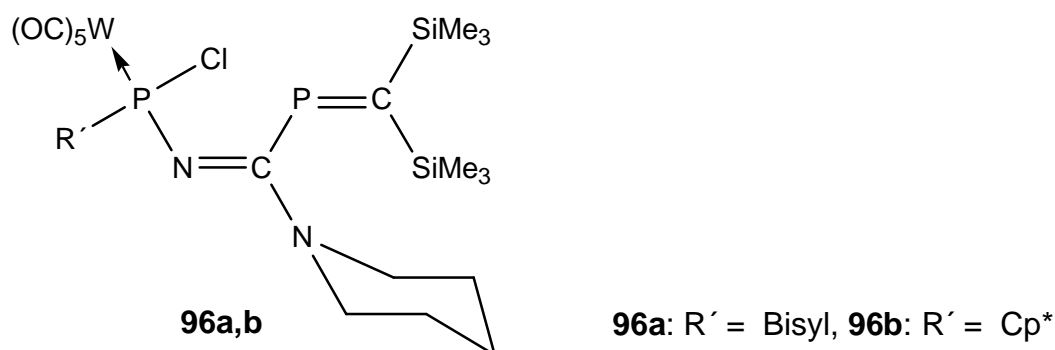
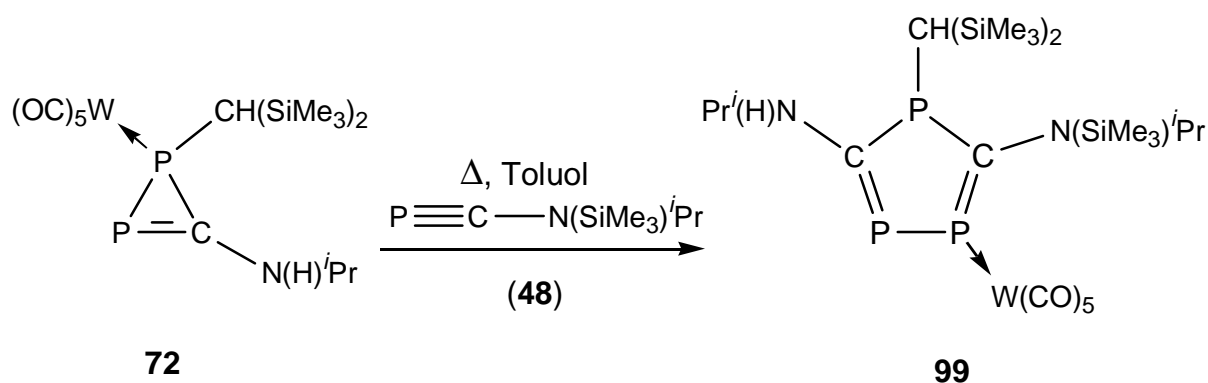


Abbildung 32: 1,3-Additionsprodukt von [Bis(trimethylsilyl)methylen]-chlorphosphan an die intermediär gebildeten 1-Piperidino-Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe **37a,b**.

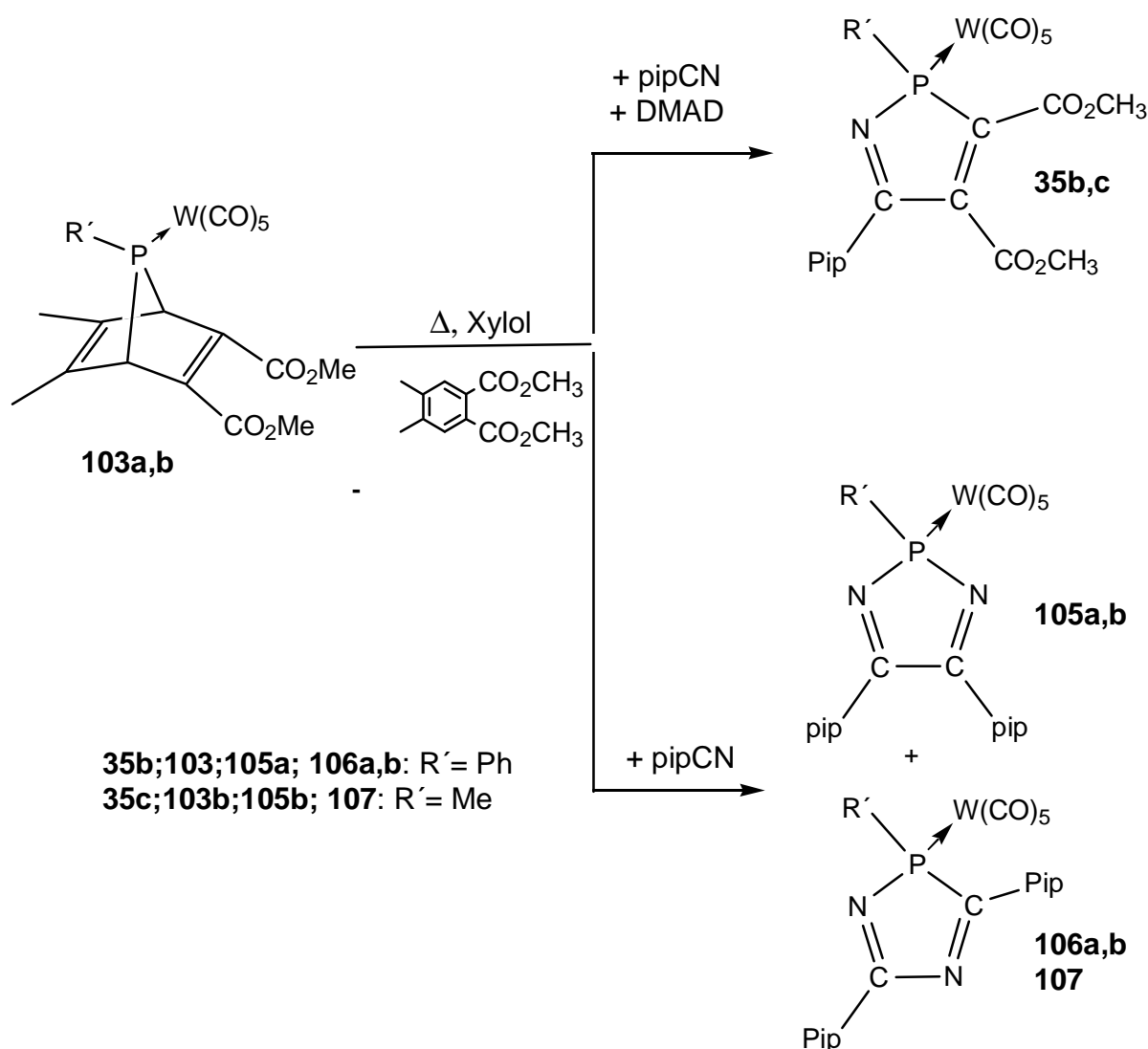
Erstmalig konnte auch ein Phosphaalkinderivat in eine P-P-Bindung eines 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes insertiert werden (Schema 63) (Kapitel 3.8.3).



Schema 63: Selektive Bildung des 1*H*-1,3,4-Triphosphol-Wolframkomplexes **99** durch Ringerweiterung des 1*H*-Diphosphiren-Wolframkomplexes **72** mit dem Phosphaalkin **48**.

Der 1*H*-1,3,4-Triphosphol-Wolframkomplex **99** ist zugleich auch der erste Vertreter dieser Substanzklasse. Durch temperaturabhängige NMR-Experimente konnte auch die Rotation der Isopropyl(trimethylsilyl)amino-Gruppe um die C-N-Achse sowie eine rasche Inversion des dreifach koordinierten Phosphorzentrums nachgewiesen werden (Kapitel 3.9).

Weiterhin gelang es, einen neuen Zugang zur Nitriliumphoshan-Ylid-Komplexchemie durch die Verwendung von 7-Phosphanorbonadien-Wolframkomplexe **103a,b** und 1-Piperidinonitril zu eröffnen. Auf diese Weise konnte, durch geeignete Wahl der Abfangreagenzien DMAD und/oder 1-Piperidinonitril, die 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexe **35b,c** und auch ein Gemisch der regioisomeren 2*H*-Diazaphosphol-Wolframkomplexe **105a,b,106a,b** und **107** dargestellt, isoliert und charakterisiert werden (Schema 64) (Kapitel 4). Im Fall des *P*-Methyl-2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **35c** konnte die Verbindung durch Einkristallstrukturanalyse konstitutionell abgesichert werden.



Schema 64: Verwendung der 7-Phosphanorbonadien-Wolframkomplexe **103a,b** unter Zwei- und Dreikomponentenreaktionsbedingungen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Hinweise

Alle im folgenden beschriebenen Operationen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Als Inertgas wurde bei allen Umsetzungen nachgereinigter Stickstoff (beheizter BTS-Katalysator, BASF AG; anschließende Trocknung mit Silicagel und Phosphorpentaoxid) verwendet. Alle Glasapparaturen wurden vor Gebrauch evakuiert, mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und mit Stickstoff belüftet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden ^[157] getrocknet und je nach Eignung über Natriumdraht oder Molsieb in Braunglasflaschen unter Inertgasatmosphäre gelagert.

6.2 Arbeitstechniken

Die Thermolyse-Reaktionsbedingungen der Dreikomponentenreaktionen von 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen in Gegenwart von Abfangreagenzien sind durch Vorversuche in NMR-Röhrchen optimiert (allgemeiner Ansatz: 0.1 mmol 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplex in 0.3 ml Lösungsmittel mit 1-4-Äquivalenten Abfangreagenz). Der Reaktionsverlauf wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie (Locksubstanz: [D⁶]-Benzol, in einer Kapillare eingeschmolzen) verfolgt.

Die Aufreinigung der Reaktionslösungen bzw. -suspensionen erfolgt im allgemeinen durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie. Als stationäre Phase wird *Kieselgel* (SiO_x, 70 – 230 mesh) oder Aluminiumoxid (*Alox*, neutral) verwendet. Die Kühlung der Chromatographiesäule erfolgte über einen externen Kryostaten. Als Kryostatkühlmittel wurde technisches Ethanol verwendet. In den folgenden Versuchsvorschriften sind die stationäre Phase (Material, Volumen in Länge mal Durchmesser in cm), Temperatur und das verwendete Eluens (Zusammensetzung, verwendetes Volumen) angegeben. Die Wahl des geeigneten Laufmittels ist durch Probetrennung mittels Dünnschicht-Chromatographie (DC-Karten der Firma *Merck*) ermittelt worden.

6.2.1 Meß- und Analysemethoden

A) Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelz- und/oder Zersetzungspunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur 530 der Firma *Büchi* bestimmt. Die Messungen erfolgten in abgeschmolzenen Kapillaren; die ermittelten Werte sind nicht korrigiert.

B) Elementaranalysen

Die Elementaranalysen sind im Zentralen Analysenlabor des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig angefertigt worden. Als Geräte standen Gaschromatographen der Firma *Carlo Erba* und der Firma *Elementa* (Typ Vario EL) zur Verfügung. Elementaranalysen, die nicht am Institut bestimmt werden konnten, sind im Mikroanalytischen Labor *Beller* in Göttingen angefertigt worden. Alle erhaltenen Analysewerte sind in Prozent angegeben.

C) Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs MAT 8430, MAT 8200 bzw. MAT 4515 der Firma *Finnigan*, sowie mit einem MS 80 RF der Firma *Kratos* aufgenommen. Als Ionisierungsmethode wurde sowohl Elektronenstoß (EI, 70 eV), als auch chemische Ionisation (CI, Trägergas NH_3 oder Isobutan) verwendet. In den Versuchsbeschreibungen werden detektierte Ionen (Angabe: Massenzahl, relative Intensität in Prozent, chemische Zusammensetzung) beschrieben; diese Signalintensitäten sind relativ zum Basispeak (100%) angegeben. Bei Verbindungen, die nicht ausschließlich reinisotope Elemente enthalten, wurden komplexe Isotopenmuster erhalten; es wird immer das Isotop oder die Summe der Isotope unterschiedlicher Elemente mit der größten relativen Häufigkeit angegeben und durch die Notation entsprechend indiziert. Bestimmungen der Präzisionsmasse erfolgten nach dem Prinzip des *peak matchings*.

D) IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem FT-IR 165 der Firma *Biorad*. Feststoffe wurden als Kaliumbromid-Presslinge, Öle als Filme zwischen NaCl-Platten vermessen.

E) NMR-Spektroskopie

Für die NMR-Spektren wurde entweder ein Spektrometer AC 200 (^1H bei 200.1 MHz; ^{13}C bei 50.3 MHz; ^{31}P bei 81.0 MHz; ^{29}Si 39.8 MHz) oder ein AM-400 (^1H bei 400.1 MHz; ^{13}C bei 100.6 MHz) der Firma *Bruker* verwendet. Hochfeldverschiebungen sind mit negativem, Tieffeldverschiebungen mit positivem Vorzeichen gegenüber Tetramethylsilan (bei ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren) bzw. 85%iger Phosphorsäure (extern, bei ^{31}P -NMR-Spektren) angegeben. Chemische Verschiebungen (δ) sind in *parts per million* (ppm) angegeben. Für

Kopplungskonstanten (J) sind nur die Beträge in Hertz (Hz) angegeben. Alle Messungen wurden, falls nicht anders angegeben, bei 20°C durchgeführt. Die Heterokern-NMR-Spektren wurden standardmäßig ^1H -breitband-entkoppelt aufgenommen. Als deuterierte Lösungsmittel sind $[\text{D}^6]\text{Benzol}$, $[\text{D}^1]\text{Chloroform}$ und $[\text{D}^8]\text{Toluol}$ verwendet worden. Die Restprotonensignale der Lösungsmittel dienten als interne Standards, die entweder auf Tetramethylsilan oder extern 85%ige Phosphorsäure umgerechnet wurden.

F) Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die röntgenographischen Untersuchungen sind am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt worden. Einkristalle der Verbindungen wurden in einem Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom (Siemens LT-2 Tieftemperaturaufsatz) der Vierkreisdiffraktometer *Siemens R4* bzw. *Stoe STADI-4* bei -95°C oder -135°C oder des (Dreikreis)-Flächendetektorsystems *Bruker smart 1000 CCD* gebracht.

Die Strukturen wurden mit Direkt-Methoden gelöst und anisotrop gegen F^2 verfeinert mittels der Programme SHELXS-86 oder SHELXL-94. Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei Methylgruppen im Normalfall als starre Einheiten, ansonsten wie auch alle anderen Wasserstoffatome, nach dem *Riding*-Modell berücksichtigt wurden.

6.2.2 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien waren käuflich erhältlich:

1-Adamantylcarbonsäure, Ammoniak, Benzonitril, Bortrifluoridetherat, Butyllithium (1.6 M *n*-Hexanlösung), *para*-Bromanisol, *ortho*-Bromanisol, Chlortrimethylsilan, Dimethylacetylenedicarboxylat (DMAD), Epichlorhydrin, Ethylcyanformiat, *para*-Fluorbrombenzol, Isopropylisocyanat, Methanol, Methylacetylenedicarboxylat, Natriumhydroxid, 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (Cp^*), 1-Piperidinonitril (pipCN), Pivalinsäurechlorid, *para*-Trifluormethylbrombenzol, Wolframhexacarbonyl.

Folgende Verbindungen wurden gem. Literaturvorschrift synthetisiert:

[Amino(arylidene)pentacarbonylmetallkomplexe **2a**, Bis(trimethylsilyl)methylenchlorphosphan **3**,^[8] {Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren-*kP*]-wolfram(0)} **4a**,^[12] {Pentacarbonyl[2-(pentamethylcyclopentadienyl)-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren-*kP*]-wolfram(0)} **6a**,^[7] Ethoxyethinyl(trimethylsilan),^[158] Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan **5a**,^[9] (Tris(trimethylsilyl)phosphan,^[159] *tert*-Butylphosphaalkin **49a**,^[99] 1-Adamantylphosphaalkin **49b**,^[99] *N*-(Trimethylsilyl)(isopropyl)amino-phosphaalkin **48**,^[160].

6.2.3 Entsorgung

Die Entsorgung von Chemikalien wurde nach gültigen Rechtsvorschriften gemäß der Gefahrstoffverordnung durchgeführt. Alle in diesem Sinne anfallenden Arbeiten wurde unter dem Laborabzug und mit entsprechender Schutzkleidung getätigt. Die Lösungsmittel wurden, wenn sie nicht destillativ gereinigt oder getrennt werden konnten, in speziellen Behältern gesammelt. Schwermetalle wurden in die Oxide bzw. Sulfide überführt und nach Trocknung den Feststoffabfällen zur getrennten Entsorgung zugeführt. Den Schwermetallabfällen wurde auch das verbrauchte Kieselgel und Aluminiumoxid beigemischt. Rückstände von Alkalimetallen wurden mit Isopropanol und Ethanol in die Alkoholate überführt, die Lösungen neutralisiert, eingeeengt und die Feststoffe als organische Salze gesammelt und der Entsorgung übergeben.

6.3 Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der dinuclearen Wolframcarbenkomplexe 10a-g und 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 6a-g

Allgemeine Synthesevorschrift

In einem 500 ml Seithahnkolben werden bei 0°C 2.1 g (5 mmol) [Amino(aryl)carben]-wolframkomplex **2a-g** in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.2 g (5 mmol) Cp*-dichlorphosphan **5a** sowie 25 ml Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und solange bei RT gerührt bis alles Dichlorphosphan **5a** verbraucht (³¹P-NMR-Reaktionskontrolle) ist. Die dunkelorange Reaktionslösung wird durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens konzentriert, mit 120 ml Pentan versetzt und der ausgefallene Feststoff (Triethylammoniumchlorid) wird über Celit abgefrittet.

Die Lösung wird bis zur Trockne im Vakuum eingeeengt, wobei ein bräunlicher Feststoff zurück bleibt. Dieser Arbeitsschritt soll lediglich Reste des bei der Reaktion entstandenen Ammoniumchlorides entfernen. Das Rohprodukt wird in einem Laufmittelgemisch aus Pentan/Diethylether (50/50) aufgenommen. Auf die Chromatographiesäule (-8 °C, Ø 5cm, 3-6 cm, Aluminiumoxid (neutral)) wird 50ml Pentan vorgelegt, die Produktlösung wird

vorsichtig auf den Überstand aufgebracht; es wird nicht fraktioniert. Oben auf der Säule verbleibt u.a. ein rotschwarzer Rückstand und Reste des Triethylammoniumchlorids.

Das Filtrat wird erneut eingengt und durch eine weitere Tieftemperaturchromatographie über Kieselgel feinchromatographiert. Die Tieftemperaturchromatographie-Säule (Ø 3 cm, G2-Boden, Schichthöhe 9 cm) wird mit 100 ml Pentan und Kieselgel geschichtet. Es wird auf -5°C vorgekühlt und chromatographiert mit Pentan/Diethylether im Verhältnis (99:1). Der so erhaltene gelbe Feststoff ist das Aryl-2*H*-Azaphosphiren-Wolframkoimplex **6a-g**. Die Säule wird anschließend mit Pentan/Diethylether im Verhältnis (95:5) gespült und man erhält so die dinuclearen Carbenwolframkomplexe **10a-g**. Die Produkte werden aus Pentan/Diethylether bei -20°C umkristallisiert.

6.3.1 Dinuclearen Wolframcarbenkomplexe 10a-g

***N,N'*-Bis{[amino(4-(trifluormethyl)phenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)}-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-phosphan (10c):** Ausbeute 430 mg (28%) wurden als gelbes Pulver erhalten. - **Smp.:** 148°C (Zers.). - ¹H-NMR (CDCl₃): **d** = 1.19 (d, ³J(P,H) = 17.4 Hz, 3 H, Cp*-C1-CH₃), 1.91 (s, 6 H, Cp*-CH₃), 1.99 (s, 6 H, Cp*-CH₃), 6.45 (m_c, 4 H, Ar-H), 7.09 (m_c, 4 H, Ar-H), 8.98 (br, 2 H, NH). - ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): **d** = 11.5/11.7/11.9 (s, Cp*-CH₃), 15.7 (d, ²J(C,P) = 20.9 Hz, Cp*-C1-CH₃), 60.5 (d, ¹J(C,P) = 26.1 Hz, Cp*-C1), 120.6 (q, ³J(C,F) = 2.2 Hz, Ar-C2/2'), 123.6 (q, ¹J(C,F) = 272.4 Hz, CF₃), 125.3 (d, ⁴J(C,F) = 3.9 Hz, Ar-C3/3'), 130.0 (q, ²J(C,F) = 33.1 Hz, Ar-C4-CF₃), 134.7 (d, J(C,P) = 5.5 Hz, Cp*-C_{Ring}), 142.7 (d, J(C,P) = 3.2 Hz, Cp*-C_{Ring}), 155.5 (d, ³J(C,P) = 9.7 Hz, Ar-C1), 197.3 (s, ¹J(C,W) = 127.6 Hz, *cis*-CO), 203.6 (s, *trans*-CO), 285.4 (s, W=CR₂). - ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): **d** = 63.1 (s); ³¹P-NMR (CDCl₃): **δ** = 63.1 (d, ²J(P,H) = 18.6 Hz). - **IR** (KBr): **ν̃** = 3292 (sw), 3244 (sw) (NH), 2064 (s), 1993 (br), 1980 (br), 1952 (br), 1933 (br), 1916 (br), 1904 (br), 1872 (s) (CO) cm⁻¹. - **MS** (EI, ¹⁸⁴W); **m/z** (%): 1158 (4) [M⁺], 1130 (2) [(M - CO)⁺]. - **EA** C₃₆H₂₅F₆N₂O₁₀PW₂ (1158.2): ber. C 37.33, H 2.18, N 2.42; gef. C 36.98, H 2.50, N 2.29.

***N,N'*-Bis{[amino(4-chlorophenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)}-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-phosphan (10b):** 510 mg von **10b** (33%) wurden als gelbes Pulver erhalten. - **Smp.:** 123°C (Zers.). - ¹H-NMR (CDCl₃): **d** = 1.15 (d, ³J(P,H) = 17.5 Hz, 3 H, Cp*-C1-CH₃), 1.88 (s, 6 H, Cp*-CH₃), 1.92 (s, 6 H, Cp*-CH₃), 6.37 (m_c, 4 H, Ar-H), 7.23 (m, 4 H, Ar-H), 8.84 (w, 2 H, NH). - ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): **d** = 11.6 – 12.0 (s, Cp*-CH₃), 15.7 (d, ²J(C,P) = 21.1 Hz, Cp*-C1-CH₃), 60.3 (d, ¹J(C,P) = 26.1 Hz, Cp*-C1), 122.2 (d, ⁴J(C,P) = 2.5 Hz, Ar), 128.5 (s, Ar), 134.1 (s, Ar-C4), 134.8 (d, J(C,P) = 5.4 Hz, Cp*-C_{Ring}), 142.4 (d,

$J(\text{C,P}) = 3.3 \text{ Hz}$ $\text{Cp}^*-\text{C}_{\text{Ring}}$), 150.9 (d, $^3J(\text{C,P}) = 9.7 \text{ Hz}$, Ar-C1), 197.5 (s, $^1J(\text{C,W}) = 128.0 \text{ Hz}$, *cis*-CO), 203.8 (s, *trans*-CO), 285.9 (s, W=CR₂). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 61.9$ (s); ^{31}P -NMR (CDCl₃): $\delta = 61.9$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 18.9 \text{ Hz}$). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 3312$ (sw), 3215 (sw) (NH), 2064 (s), 1990 (s), 1963 (w), 1936 (w), 1910 (w) (CO) cm⁻¹. - **MS** (EI, ^{184}W); $m/z = 1091$ (3) [M^{+}], 1063 (4) [(M - CO)⁺], 810 (12) [(M - 10 CO)⁺], 323 (30) [(C₅O₅W)⁺], 137 (100) [C₇H₄ClN]⁺. - **EA** C₃₄H₂₅Cl₂N₂O₁₀PW₂ (1091.1): ber. C 37.49, H 2.31, N 2.57; gef. C 36.48, H 2.51, N 2.63.

***N,N'*-Bis{[amino(phenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)}pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-phosphan (10a)**: 0.56 g von **10a** (26 %) wurden als orange Kristalle erhalten. - **Smp.**: 146°C (Zers.). - ^1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 1.15$ (d, $^3J(\text{P,H}) = 17.4 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{Cp}^*-\text{C1}-\text{CH}_3$), 1.92 (s, 6 H, Cp^*-CH_3), 1.99 (s, 3 H, Cp^*-CH_3), 6.45 (m_c, 4 H, Ar-*H*), 7.28 (m_c, 6 H, Ar-*H*), 8.88 (br, 2 H, NH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 11.5$ (s, Cp^*-CH_3), 11.8 (d, $^3J(\text{P,C}) = 7.3 \text{ Hz}$, Cp^*-CH_3), 15.6 (d, $^2J(\text{C,P}) = 21.8 \text{ Hz}$, $\text{Cp}^*-\text{C1}-\text{CH}_3$), 60.6 (d, $^1J(\text{C,P}) = 27.6 \text{ Hz}$, $\text{Cp}^*-\text{C1}$), 120.7 (d, $^4J(\text{C,P}) = 2.8 \text{ Hz}$, Ar-C2/2'), 127.9 (s, Ar-C4), 128.2 (s, Ar-C3/3'), 135.0 (d, $^3J(\text{C,P}) = 5.7 \text{ Hz}$, $\text{Cp}^*-\text{C}_{\text{Ring}}$), 142.0 (d, $^2J(\text{C,P}) = 2.9 \text{ Hz}$, $\text{Cp}^*-\text{C}_{\text{Ring}}$), 152.9 (d, $^3J(\text{C,P}) = 10.0 \text{ Hz}$, Ar-C1), 197.7 (s, $^1J(\text{C,W}) = 127.7 \text{ Hz}$, *cis*-CO), 204.2 (s, *trans*-CO), 287.1 (s, W=CR₂). - ^{15}N -NMR (CH₂Cl₂): $\delta = -170.5$ (dd, $^1J(\text{N,H}) = 85 \text{ Hz}$, $^1J(\text{P,N}) = 67 \text{ Hz}$). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 63.0$ (s). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 2062$ (s), 1918 (vs), 1864 (m) (CO) cm⁻¹. - **MS** (neg.-Cl, Isobutan, ^{184}W); $m/z = 886$ (1) [(M - C₁₀H₁₆)⁻], 783 (1) [(M - C₁₆H₂₀N)⁻], 698 (2) [(M - (C₅O₅W))⁻], 324 (100) [C₅O₅W]⁻. - **EA** C₃₂H₂₇N₂O₁₀PW₂ (1022.3): ber. C 39.94, H 2.67, N 2.74; gef. C 40.09, H 2.76, N 2.72.

***N,N'*-Bis{[amino(4-fluorophenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)}pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-phosphan (10d)**: 350 mg von **10d** (28%) wurden als oranges Pulver erhalten. - **Smp.**: 149°C (Zers.). - ^1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 1.19$ (d, $^3J(\text{P,H}) = 17.4 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{Cp}^*-\text{C1}-\text{CH}_3$), 1.91 (s, 6 H, Cp^*-CH_3), 1.99 (s, 6 H, Cp^*-CH_3), 6.45 (m_c, 4 H, Ar-*H*), 7.09 (m_c, 4 H, Ar-*H*), 8.98 (br, 2 H, NH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 11.5/11.7/11.9$ (s, Cp^*-CH_3), 15.6 (d, $^2J(\text{C,P}) = 21.1 \text{ Hz}$, $\text{Cp}^*-\text{C1}-\text{CH}_3$), 60.3 (d, $^1J(\text{C,P}) = 26.1 \text{ Hz}$, $\text{Cp}^*-\text{C1}$), 115.3 (d, $^2J(\text{C,F}) = 21.9 \text{ Hz}$, Ar-C3/3'), 123.1 (dd, $^4J(\text{C,P}) = 3.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C,F}) = 8.5 \text{ Hz}$, Ar-C2/2'), 134.8 (d, $J(\text{C,P}) = 5.5 \text{ Hz}$, $\text{Cp}^*-\text{C}_{\text{Ring}}$), 142.3 (d, $J(\text{C,P}) = 2.9 \text{ Hz}$, $\text{Cp}^*-\text{C}_{\text{Ring}}$), 149.0 (dd, $^3J(\text{C,P}) = 9.7 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C,F}) = 3.3 \text{ Hz}$, Ar-C1), 162.2 (d, $^1J(\text{C,F}) = 249.7 \text{ Hz}$, Ar-C4), 197.6 (s, $^1J(\text{C,W}) = 127.8 \text{ Hz}$, *cis*-CO), 203.9 (s, *trans*-CO), 286.3 (s, W=CR₂). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 62.2$ (s); ^{31}P -NMR (CDCl₃): $\delta = 62.2$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 16.5 \text{ Hz}$). - **EA** C₃₄H₂₅F₂N₂O₁₀PW₂ (1058.2): ber. C 38.59, H 2.38, N 2.65; gef. C 37.69, H 2.51, N 2.57.

***N,N'*-Bis{[amino(4-methylphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)}-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-phosphan (10e):** 427 mg von **10e** (18%) wurden als oranger Feststoff erhalten. - **Smp.:** 117°C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.16 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 17.5$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 1.98 (s, 6 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.99 (s, 6 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.38 (s, 3 H, Ar-CH_3), 6.38 (m_c , 4 H, Ar-H), 7.06 (m_c , 4 H, Ar-H), 8.82 (br, 2 H, NH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.5/11.7/11.9 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 15.6 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 21.6$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 21.3 (s, Ar-CH_3), 60.6 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 27.6$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1}$), 121.3 (d, $^4\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.5$ Hz, Ar), 138.7 (s, Ar), 135.1 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 5.7$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 138.1 (s, Ar), 141.9 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.1$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 150.3 (d, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 9.7$ Hz, Ar-C1), 197.8 (s, $^1\text{J}(\text{C},\text{W}) = 127.6$ Hz, *cis*-CO), 204.2 (s, *trans*-CO), 288.1 (s, W=CR_2). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 63.0 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 63.0 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 15.8$ Hz). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 3297$ (s) 3251 (s) (NH), 2067 (br), 1992 (br), 1979 (br), 1949 (br), 1925 (br), 1893 (br), 1860 (br) (CO) cm^{-1} . - **MS** (EI, ^{184}W); $m/z = 1050$ (2) [M^+], 1022 (2) [$(\text{M} - \text{CO})^+$], 992 (48) [$(\text{M} - 2 \text{ CO})^+$], 966 (46) [$(\text{M} - 3 \text{ CO})^+$], 267 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{P}^+$], 117 (95) [$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}^+$]. - **EA** $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PW}_2$ (1050.3): ber. C 41.17, H 2.97, N 2.67; gef. C 40.25, H 3.33, N 2.32.

***N,N'*-Bis{[amino(4-(*N*-dimethylamino)phenyl)carben]pentacarbonyl-wolfram(0)}-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-phosphan (10g):** 0.51 g von **10g** (33%) wurden als rötliches Pulver erhalten. - **Smp.:** 105°C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.16 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 16.2$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 1.78 (s, 6 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.93 (s, 6 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.93 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.37 (m_c , 4 H, Ar-H), 6.65 (m_c , 4 H, Ar-H), 8.82 (br, 2 H, NH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.4-12.0 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 15.8 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 20.7$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 40.1 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 60.9 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 27.2$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1}$), 110.3 (s, Ar), 111.0 (s, Ar), 126.2 (s, Ar), 135.4 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 5.4$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 141.5 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.4$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 151.0 (s, Ar-C1), 198.5 (s, $^1\text{J}(\text{C},\text{W}) = 127.6$ Hz, *cis*-CO), 204.2 (s, *trans*-CO), 282.4 (s, W=CR_2). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 64.7 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 64.7 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 13.5$ Hz). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 3239$ (w) (NH), 2059 (s), 1909 (br) (CO) cm^{-1} . - **EA** $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{PW}_2$ (1108.1): ber. C 41.18, H 3.36, N 5.05; gef. C 42.18, H 3.96, N 4.69.

6.3.2 3-Aryl-2*H*-azaphosphiren-Wolframkomplexe 6a-g

{Pentacarbonyl-[3-(4-trifluoromethylphenyl)-2-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-2*H*-azaphosphiren- κP]-wolfram(0)} (6c): 110 mg von **6c** (3 %) wurden als gelbes Pulver erhalten. - **Smp.:** 117°C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.57 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 15.1$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 1.77 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{H}) = 5.9$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.79 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.91 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.04 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 7.84 (m_c , 2 H, ArH), 8.13 (m_c , 2 H,

ArH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 9.98/10.0/10.6/10.8 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 16.3 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.0$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 61.4 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 13.7$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1}$), 122.4 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 275.4$ Hz, Ar-CF_3), 124.6 (q, $^3\text{J}(\text{C},\text{F}) = 3.3$ Hz, Ar-C3/3'), 128.9 (s, Ar-C2/2'), 128.5 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 15.3$ Hz, Ar-C1), 132.0 (q, $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 32.9$ Hz, Ar-C4-CF_3), 132.2 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 4.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 134.8 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 1.7$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 140.8 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 6.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 142.2 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 7.6$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 188.3 (s, PCN), 193.5 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 8.4$ Hz, *cis*-CO), 195.4 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 38.5$ Hz, *trans*-CO). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = -102.5 (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 289.6$ Hz). - EA $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{NO}_5\text{PW}$ (661.3): ber. C 41.78, H 2.90, N 2.12; gef. C 40.97, H 2.99, N 2.02.

{Pentacarbonyl-[3-(4-chlorophenyl)-2-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-2H-azaphosphiren- κP]-wolfram(0)} (6b): 399 mg der Verbindung **6b** (17 %) wurden als gelber Feststoff erhalten. - **Smp.:** 91°C (Zers.). - ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.63 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 14.8$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 1.84 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{H}) = 4.7$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.87 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{H}) = 5.4$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.97 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.11 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 7.64 (m_c, 2 H, ArH), 8.03 (m_c, 2 H, ArH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 11.0/11.7/11.9 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 17.3 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.3$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 61.2 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 13.5$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1}$), 124.6 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 15.4$ Hz, Ar-C1), 130.2 (s, Ar-C2/2'), 130.9 (s, Ar-C3/3'), 133.4 (d, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 136.1 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 1.7$ Hz $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 140.9 (s, Ar-C4), 141.7 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 6.7$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 143.1 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 7.7$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 186.5 (s, PCN), 194.7 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 8.7$ Hz, $^1\text{J}(\text{C},\text{W}) = 117.6$ Hz, *cis*-CO), 196.6 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 38.2$ Hz, *trans*-CO). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = -105.3 (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 289.2$ Hz). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2072 (s), 1989 (s), 1976(s), 1932 (s), 1918 (w) (CO) cm^{-1} . - **MS** (EI, ^{184}W); m/z = 627 (18) [M^+], 490 (12) [$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO}_5\text{W}^+$], 137 (100) [$\text{C}_7\text{H}_4\text{NCl}^+$]. - **EA** $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClNO}_5\text{PW}$ (627.7): ber. C 42.10, H 3.05, N 2.23; gef. C 41.65, H 2.96, N 2.47.

{Pentacarbonyl-[3-(phenyl)-2-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-2H-azaphosphiren- κP]-wolfram(0)} (6a): 242 mg von **6a** (22 %) wurden als gelbes Pulver erhalten. - **Smp.:** 88 C (Zers.). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 0.64 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 14.9$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 1.86 (pt, $^4\text{J}(\text{P},\text{H}) = 9.7$ Hz, 6 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.99 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.12 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 7.70 (m_c, 3 H, Ar-H), 8.12 (m_c, 2 H, Ar-H). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 11.2/11.3/11.8/12.0 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 17.5 (d, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.5$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 62.6 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 13.6$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1}$), 126.6 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 15.2$ Hz, Ar-C1), 130.1 (s, Ar), 130.3 (s, Ar), 134.1 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 5.0$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 134.7 (s, Ar-C4), 136.6 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 1.7$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 141.8 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 6.7$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 143.2 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 7.7$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 189.3 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 1.3$ Hz, PCN), 195.3 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 8.4$ Hz, *cis*-CO), 197.4 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 37.7$ Hz, *trans*-CO). - ^{15}N -NMR (CH_2Cl_2): δ = -65.2 (d, $\text{J}(\text{P},\text{N}) = 39.0$ Hz). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = -106.4 (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 286.5$ Hz). - ^{183}W -NMR (CD_2Cl_2): δ = -3126 (d). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2072 (s), 1991 (s), 1940 (br) (CO) cm^{-1} . - **MS** (pos.-CI, NH_3 , ^{184}W); m/z = 594 (6) [$\text{M} + \text{H}^+$], 491 (3) [$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{WP}^+$], 407 (1)

[C₁₂H₁₅O₅WP⁺], 136 (100) [C₁₀H₁₆⁺]. - **EA** C₂₂H₂₀NO₅PW (593.2): ber. C 44.54, H 3.40, N 2.36; gef. C 43.15, H 3.24, N 2.38.

{Pentacarbonyl-[3-(4-fluorophenyl)-2-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-2*H*-azaphosphiren-κP]-wolfram(0)} (**6d**): 142 mg von **6d** (4 %) wurden als gelbes Pulver erhalten. - **Smp.**: 97°C (Zers.). - ¹H-NMR (CDCl₃): **d** = 0.56 (d, ³J(P,H) = 14.8 Hz, 3 H, Cp*-C1-CH₃), 1.78 (d, ⁴J(P,H) = 4.6 Hz, 3 H, Cp*-CH₃), 1.80 (d, ⁴J(P,H) = 5.1 Hz, 3 H, Cp*-CH₃), 1.91 (d, ⁴J(P,H) = 4.6 Hz, 3 H, Cp*-CH₃), 2.04 (s, 3 H, Cp*-CH₃), 7.28 (m_c, 2 H, ArH), 8.04 (m_c, 2 H, ³J(P,H) = 8.8 Hz, ArH). - ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): **d** = 11.1/11.7/11.9 (s, Cp*-CH₃), 17.2 (d, ²J(C,P) = 3.6 Hz, Cp*-C1-CH₃), 62.3 (d, ¹J(C,P) = 13.6 Hz, Cp*-C1), 122.7 (dd, ²J(C,P) = 15.3 Hz, ⁴J(C,F) = 3.1 Hz, Ar-C1), 117.8 (d, ²J(C,F) = 22.5 Hz, Ar-C3/3'), 132.2 (d, ³J(C,F) = 9.6 Hz, Ar-C2/2'), 133.4 (d, J(C,P) = 4.3 Hz, Cp*-C_{Ring}), 136.2 (d, J(C,P) = 2.3 Hz, Cp*-C_{Ring}), 141.5 (d, J(C,P) = 6.9 Hz, Cp*-C_{Ring}), 143.0 (d, J(C,P) = 6.9 Hz, Cp*-C_{Ring}), 166.4 (d, ²J(C,F) = 257.4 Hz, Ar-C4), 188.1 (s, PCN), 194.7 (d, ²J(C,P) = 8.3 Hz, ¹J(C,W) = 125.6 Hz, *cis*-CO), 196.7 (d, ²J(C,P) = 37.9 Hz, *trans*-CO). - ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): **d** = -105.9 (s, ¹J(P,W) = 289.0 Hz). - ¹⁹F{¹H}-NMR (CDCl₃): **d** = -102.5 (s). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2072 (s), 1998 (s), 1976 (s), 1932 (w), 1918 (w) (CO) cm⁻¹. - **MS** (EI, ¹⁸⁴W); *m/z* = 611 (2) [M⁺], 490 (23) [(M - C₇H₄FN)⁺], 135 (31) [C₁₀H₁₅⁺], 121 (100) [C₇H₄FN⁺], 95 (25) [CH₃F⁺]. - **MS** (pos.-CI (NH₃), ¹⁸⁴W); *m/z* (%): 612 (100) [(M + H)⁺], 491 (29) [(M - C₇H₄FN)⁺], 137 (58) [C₁₀H₁₅⁺]. - **EA** C₂₂H₁₉FNO₅PW (611.2): ber. C 42.23, H 3.13, N 2.29; gef. C 42.27, H 3.20, N 2.32.

{Pentacarbonyl-[3-(4-methylphenyl)-2-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-2*H*-azaphosphiren-κP]-wolfram(0)} (**6e**): 301 mg von **6e** (8 %) wurden als gelbes Pulver erhalten. - **Smp.**: 78 °C (Zers.). - ¹H-NMR (C₆D₆): **d** = 0.49 (d, ³J(P,H) = 14.5 Hz, 3 H, Cp*-C1-CH₃), 1.72 (d, ⁴J(P,H) = 3.9 Hz, 3 H, Cp*-CH₃), 1.75 (d, ⁴J(P,H) = 4.5 Hz, 3 H, Cp*-CH₃), 1.89 (s, 3 H, Cp*-CH₃), 2.10 (s, 3 H, Cp*-CH₃), 6.89 (m_c, 2 H, ArH), 7.95 (m_c, 2 H, ArH). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): **d** = 11.1/11.6/11.8 (s, Cp*-CH₃), 17.1 (d, ²J(C,P) = 3.8 Hz, Cp*-C1-CH₃), 21.6 (s, Ar-CH₃), 62.5 (d, ¹J(C,P) = 13.5 Hz, Cp*-C1), 123.8 (d, ²J(C,P) = 13.4 Hz, Ar-C1), 128.3 (s, Ar), 129.7 (s, Ar), 130.3 (d, ²J(C,P) = 24.3 Hz, Ar-C4), 133.9 (s, Cp*-C_{Ring}), 136.7 (s, Cp*-C_{Ring}), 141.4 (d, J(C,P) = 6.3 Hz, Cp*-C_{Ring}), 142.0 (d, J(C,P) = 7.9 Hz, Cp*-C_{Ring}), 188.6 (s, PCN), 195.1 (d, ²J(C,P) = 8.8 Hz, *cis*-CO), 197.5 (d, ²J(C,P) = 37.5 Hz, *trans*-CO). - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): **d** = -110.8 (d, ¹J(P,W) = 287.2 Hz). - **MS** (EI, ¹⁸⁴W); *m/z* = 607 (1) [M⁺], 490 (16) [C₁₆H₁₅O₅PW⁺], 406 (19) [(C₁₆H₁₅O₅PW - 3 CO)⁺], 117 (100) [C₈H₇N⁺]; **MS** (pos.-CI (NH₃), ¹⁸⁴W); *m/z* (%): 608 (1) [(M + H)⁺], 491 (18) [(C₁₆H₁₅O₅PW + H)⁺], 135 (100) [C₁₀H₁₅⁺]; **MS** (neg.-CI, NH₃, ¹⁸⁴W); *m/z* (%): 637 (1) [M⁻], 323 (100) [C₅O₅W⁻]. - **EA** C₂₃H₂₂NO₅PW (607.2): ber. C 45.49, H 3.65, N 2.31; gef. C 45.76, H 3.64, N 2.17.

{Pentacarbonyl-[3-(4-methoxyphenyl)-2-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-2H-aza-phosphiren-κP]-wolfram(0)} (**6f**): 121 mg von **6f** (4 %) wurden als gelbes Pulver erhalten. - **Smp.**: 89 °C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.63 (d, $^3\text{J(P,H)} = 14.5$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 1.85 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.88 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.98 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.12 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.92 (s, 3 H, OCH_3), 7.14 (m_c, 2 H, ArH), 8.04 (m_c, 2 H, ArH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.0/11.1/11.6/11.9 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 17.0 (d, $^2\text{J(C,P)} = 3.8$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 55.7 (s, OCH_3), 62.3 (d, $^1\text{J(C,P)} = 13.8$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1}$), 115.3 (s, Ar-C3/3'), 118.4 (d, $^2\text{J(C,P)} = 15.5$ Hz, Ar-C1), 132.1 (s, Ar-C2/2'), 133.7 (d, $\text{J(C,P)} = 4.8$ Hz $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 136.4 (d, $\text{J(C,P)} = 2.7$ Hz $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 141.2 (d, $\text{J(C,P)} = 6.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 142.6 (d, $\text{J(C,P)} = 7.6$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 164.6 (s, Ar-C4), 187.5 (s, PCN), 194.8 (d, $^2\text{J(C,P)} = 8.3$ Hz, $^1\text{J(C,W)} = 134.1$ Hz, *cis*-CO), 196.9 (d, $^2\text{J(C,P)} = 37.1$ Hz, *trans*-CO). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = -109.8 (s, $^1\text{J(P,W)} = 285.6$ Hz). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2072 (s), 1982 (br), 1958 (br), 1936 (br), 1911 (br) (CO) cm^{-1} . - **MS** (pos.-CI, NH_3 , ^{184}W); m/z = 624 (2) $[(\text{M} + \text{H})^+]$, 491 (6) $[(\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{15})^+]$, 405 $[(\text{M} - 3 \text{ CO})^+]$, 151 (100) $[(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO} + \text{NH}_4)^+]$, 136 (11) $[(\text{C}_{10}\text{H}_{15} + \text{H})^+]$. - **EA** $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NO}_6\text{PW}$ (623.0): ber. C 44.32, H 3.56, N 2.25; gef. C 45.21, H 3.62, N 2.35.

{Pentacarbonyl-[(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)chlorophosphan]-wolfram(0)} (**12**): 0.19 g von **12** (18 %) wurden als gelbliches Öl erhalten. - **Smp.**: 46°C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.57 (d, $^3\text{J(P,H)} = 13.9$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 1.79 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.81 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.85 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.97 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 7.36 (d, $^1\text{J(P,H)} = 337.4$ Hz, 1 H, PH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.5/11.9/11.95/12.0 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 18.6 (d, $^3\text{J(C,P)} = 6.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 60.6 (d, $^1\text{J(C,P)} = 10.1$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1}$), 133.9 (d, $\text{J(C,P)} = 4.7$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 136.6 (s, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 141.5 (d, $\text{J(C,P)} = 6.8$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 142.9 (d, $\text{J(C,P)} = 8.1$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$), 195.2 (d, $^2\text{J(C,P)} = 8.5$ Hz, *cis*-CO), 197.0 (d, $^2\text{J(C,P)} = 37.7$ Hz, *trans*-CO). - Die Resonanz von zwei Isomeren der Verbindung **13** wurde beobachtet, **13** (^{35}Cl): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 76.75 (s, $^1\text{J(P,W)} = 274.2$ Hz); **13** (^{37}Cl): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 76.73 (s, $^1\text{J(W,P)} = 273.9$ Hz). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2072 (s), 1991 (s), 1940 (s, br) (CO) cm^{-1} . - **MS** (pos.-CI, NH_3 , ^{35}Cl , ^{184}W); m/z = 525 (8) $[(\text{M} - \text{H})^+]$, 491 (95) $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}^+]$, 136 (100) $[(\text{C}_{10}\text{H}_{15} + \text{H})^+]$. - $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClO}_5\text{PW}$ (526.6).

Bis{N-[amino(4-fluorophenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)]pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-phosphanyl}oxid (9**) (Struktur: Wolflor): 90 mg von **8** (3%) wurden als orange Kristalle erhalten. - **Smp.**: 139°C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.31 (pt, $\text{J(P,H)} = 7.8$ Hz, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 1.75/1.85/1.98/2.08 (s, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 6.59 (m_c, 4 H, Ar-H), 6.89 (m_c, 4 H, Ar-H), 9.48 (w, 2 H, NH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.4/12.6 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 14.0 (pt, $\text{J(C,P)} = 7.0$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 62.7 (pt, $\text{J(C,P)} = 10.5$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C1}$), 114.7 (d, $^2\text{J(C,F)} = 23.0$ Hz, Ar-C3/3'), 123.1 (m_c, Ar-C2/2'), 133.8 (pt, $\text{J(C,P)} = 7.2$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}_{\text{Ring}}$),**

135.3 (s, Cp*-C_{Ring}), 141.3 (pt, J(C,P) = 2.3 Hz, Cp*-C_{Ring}), 142.3 (s, Cp*-C_{Ring}), 149.3 (m_c, Ar-C1), 161.9 (d, ¹J(C,F) = 249.1 Hz, Ar-C4), 197.6 (s, ¹J(C,W) = 127.6 Hz, *cis*-CO), 204.1 (s, *trans*-CO), 283.8 (s, W=CR₂). - ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): **d** = 130.1 (s); ³¹P-NMR (CDCl₃): **δ** = 130.1 (d, ³J(P,H) = 3.9 Hz. - **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2062 (s), 1985 (s), 1933 (br), 1893 (br) (CO) cm⁻¹. - **EA** C₄₄H₄₀F₂N₂O₁₁P₂W₂ (1240.4): ber. C 42.60, H 3.25, N 2.26; gef. C 42.16, H 3.40, N 2.17.

6.4 Zweikomponentenreaktionen des Komplexes 6a in Gegenwart von Alkinen

0.3 g (0.5 mmol) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **6a** und 0.6 g einer 50%igen Ethoxyethyl(trimethyl)silan-Toluollösung werden in 3 ml Toluol bei 75°C 90 min. gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung im Vakuum (ca. 0.01 mbar) bis zur Trockne wird der Rückstand durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Kieselgel (-20°C, *n*-Hexan/Diethylether 99/1) getrennt. Die erste Fraktion wird bis zur Trockne im Vakuum eingengt und aus Pentan bei -20°C umkristallisiert, man erhält so den Komplex **21b**.

{[2-Ethoxy-1-pentamethylcyclopentadienyl-3-trimethylsilyl-1*H*-phosphiren]-pentacarbonyl-wolfram(0)} (21b): 89 mg von **21b** wurden als gelbes Öl erhalten. - ¹³C-{¹H}-NMR (CDCl₃): **δ** = 1.0 (s, Si-CH₃), 10.4 (d, ³J(P,C) = 2.4 Hz, Cp*-C2/5CH₃), 11.4 (d, ³J(P,C) = 3.4 Hz, Cp*-C2/5CH₃), 11.6 (s, Cp*-C3/4-CH₃), 11.8 (s, Cp*-C3/4-CH₃), 15.2 (s, OCH₂C₃) 17.2 (d, J(P,C) = 3.31 Hz, Cp*-C1CH₃), 63.6 (d, ²J(P,C) = 18.6 Hz, Cp*-C1CH₃), 70.9 (s, PCCSi), 135.1 (d, J(P,C) = 6.0 Hz, Cp*-C_{Ring}), 135.6 (d, J(P,C) = 2.8 Hz, Cp*-C_{Ring}), 140.5 (d, J(P,C) = 7.0 Hz, Cp*-C_{Ring}), 141.0 (d, J(P,C) = 6.1 Hz Cp*-C_{Ring}), 166.8 (d, ²J(P,C) = 8.2 Hz, PCC-OEt), 196.3 (d, ²J(P,C) = 7.9 Hz, *cis*-CO), 198.4 (d, ²J(P,C) = 31.9 Hz, *trans*-CO). - ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): **δ** = -100.6 (s, ¹J(P,W) = 264.8 Hz). - C₂₂H₂₉O₆PSiW (632.4).

{Pentacarbonyl[3,4,5,6-pentamethyl]-1-phosphatetracyclo[4.1.1.1^{3,6}0^{2,7}]-2,7-bis(methoxycarbonyl)-oct-4-en-κ*P*-wolfram(0)} (19): 0,3 g (0.5 mmol) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **6a** und 0.5 ml (0.6 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat werden in 3 ml Toluol bei 75°C 25 min gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung im Vakuum (ca. 0.01 mbar) bis zur Trockne wird der Rückstand durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Kieselgel (-20 °C, *n*-Hexan/Diethylether 99/1) getrennt. Die Eluate werden bis zur Trockne im Vakuum eingengt und die Rückstände aus Pentan bei -20°C umkristallisiert.

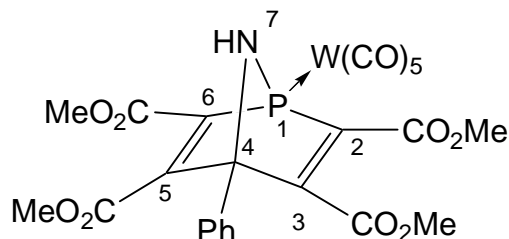
183 mg von **19** (51 %) wurden als hellgelbe Kristalle erhalten. - **Smp.** 97°C (Zers.). - ^1H -NMR: δ = 0.58 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H})$ = 19.0 Hz, 3 H, C8-CH₃), 1.52 (s, 6 H, C3/6-CH₃), 1.71 (s, 6 H, C4/5-CH₃), 3.62 (s, 6 H, CO₂CH₃). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 5.9 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 5.8 Hz, C8-CH₃), 14.0 (s, C3/6-CH₃), 14.1 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 2.6 Hz, C4/5-CH₃), 52.1 (s, OCH₃), 56.5 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 9.2 Hz, C3/6), 66.5 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 32.2 Hz, C8), 70.4 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 5.2 Hz, C2/7), 141.7 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 10.4 Hz, C4/5), 168.7 (s, CO₂CH₃), 193.6 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 8.1 Hz, *cis*-CO), 197.4 (s, *trans*-CO). - **MS** (pos.-CI, NH₃, ^{184}W): m/z = 632 (4) [M^+], 603 (2) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 575 (2) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$]. - **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2079 (m), 1996 (sh), 1946 (br) 1922 (br) (CO, cm⁻¹). - **EA** C₂₁H₂₁O₉PW (632.2) ber. C 39.90, H 3.35; gef. C 39.89, H 3.46.

6.5 Dreikomponentenreaktionen des Komplexes **6a** in Gegenwart von Nitrilen und Alkinen

6.5.1 Benzonitril

0.3 g (0.5 mmol) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **6a** und 64 mg (0.45 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat werden in 3 ml Benzonitril bei 75°C 45 min. gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung im Vakuum (ca. 0.01 mbar) bis zur Trockne wird der Rückstand durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Kieselgel (-20°C, Hexan/Diethylether 99/1) getrennt. Die Eluate werden bis zur Trockne im Vakuum eingeeengt und der erhaltene Feststoff wird aus Pentan bei -20°C umkristallisiert **18b**.

{Pentacarbonyl[2-pentamethylcyclopentadienyl-3,4-di(methoxycarbonyl)-5-phenyl-2*H*-1,2-azaphosphol-*kP*]wolfram(0)} (**18b**): 187 mg von **18b** (51%) wurden als gelbes Öl erhalten. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 11.3 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 1.6 Hz, Cp*-CH₃), 11.7 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 1.6 Hz, Cp*-CH₃), 11.3 (s, Cp*-CH₃), 12.6 (s, Cp*-CH₃), 13.7 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 2.5 Hz, Cp*-CH₃), 52.6 (s, OCH₃), 53.1 (s, OCH₃), 62.9 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 7.4 Hz, Cp*-C1), 125.1 (s, *m*-Ph), 128.7 (s, *o*-Ph), 131.6 (s, *p*-Ph), 134.1 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 16.1 Hz, *i*-Ph), 136.2 (s, Cp*), 136.7 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 2.0 Hz, Cp*), 141.6 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 3.1 Hz, Cp*), 141.8 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 2.4 Hz, Cp*), 144.8 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 21.8 Hz, PC₃=CCO₂Me), 159.6 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 4.2 Hz, PN=C), 162.8 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 12.3 Hz, CO₂Me), 164.9 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 13.3 Hz, CO₂Me), 168.3 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 13.2 Hz, CO₂Me), 195.3 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 6.6 Hz, *cis*-CO), 197.6 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 26.3 Hz, *trans*-CO). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 119.1 (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W})$ = 248.9 Hz). - ^{31}P -NMR: δ = 119.1 (q, $^3\text{J}(\text{P},\text{H})$ = 11.1 Hz, $^1\text{J}(\text{P},\text{W})$ = 249.8 Hz). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2074 (m), 2064 (m), 1939 (br) (CO) cm⁻¹. - C₂₈H₂₆NO₉PW (735.3).



0,3 g (0.5 mmol) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **6a** und 0.5 ml (0.6 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat werden in 3 ml Benzonitril bei 75°C 25 min. gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung im Vakuum (ca. 0.01 mbar) bis zur Trockne wird der Rückstand durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Kieselgel (-20 °C, Hexan/Diethylether 99/1) getrennt. Die Eluate werden bis zur Trockne im Vakuum eingengt und die Rückstände aus Pentan bei -20°C umkristallisiert.

{Pentacarbonyl[2,3,5,6-tetra(methoxycarbonyl)-7-aza-1-phospha-bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dien-*kP*]wolfram(0)} (25) (Struktur: gaul): 249 mg von **25** (84%) wurden als hellgelbe Kristalle erhalten. - **Smp.** 89°C (Zers.). - ¹H-NMR: *d* = 3.72 (s, 6 H, OCH₃), 3.76 (d, ²J(P,H) = 5.1 Hz, 1 H, NH), 3.85 (s, 6 H, OCH₃), 7.45 (m_c, 3 H, *H*-Ar), 7.62 (m_c, 2 H, *H*-Ar); - ¹³C{¹H}-NMR: *d* = 52.8 (s, OCH₃), 53.0 (s, OCH₃), 88.6 (d, J(P,C) = 5.4 Hz, C-4), 126.1 (s, Ph), 129.0 (s, Ph), 129.6 (s, Ph), 132.5 (d, J(P,C) = 5.3 Hz, *i*-Ph), 148.5 (d, J(P,C) = 13.3 Hz, C-3/5), 162.3 (d, J(P,C) = 16.3 Hz, C-2/6), 164.4 (d, J(P,C) = 9.7 Hz, C-3/5-CO₂Me), 166.7 (d, ²J(P,C) = 2.1 Hz, C-2/6-CO₂Me), 194.2 (d, ²J(P,C) = 8.2 Hz, *cis*-CO), 196.6 (d, ²J(P,C) = 32.9 Hz, *trans*-CO). - ³¹P{¹H}-NMR: *d* = 63.0 (s, ¹J(P,W) = 294.8 Hz). - ³¹P-NMR: *d* = 119.1 (d, ³J(P,H) = 3.5 Hz, ¹J(P,W) = 294.8 Hz). - **IR** (KBr): *ν̃* = 3431 (br), 2958 (w), 2373 (w), 2082 (w), 1942 (vs), 1784 (m), 1261 (m) cm⁻¹. - **MS** (pos.-CI, NH₃, ¹⁸⁴W): *m/z* = 761 (100) [(M + NH₄)⁺]. - C₂₄H₁₈NO₁₃PW (743.2).

6.5.2 Piperidinonitril/Ethylcyanoformiat

Allgemeine Synthesevorschrift

Es werden 1.09 g (1.90 mmol) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **6a** mit 6 ml Toluol mit 0.2 ml 1-Piperidinonitril und bei 62°C im Ölbad für 90 min erhitzt oder 6 ml Ethylcyanoformiat in 8 ml Toluol für 3 h bei 62°C erhitzt. Die Reaktionslösungen werden im Vakuum (0.01 bar) zur Trockne eingengt, der verbleibende Feststoff wird mittels Tieftemperatur Säulenchromatographie (Kieselgel, Höhe 2-3 cm, Ø 3-4 cm) bei -45°C gereinigt.

{Pentacarbonyl[1,4,5,6,7-pentamethyl-3-(1-piperidino)-2-aza-8-phosphatricyclo-[2.2.1.^{1,4}.1^{4,7}.0^{1,7}]-oct-2,5dien-*kP*]wolfram(0)} (40a): 627 mg von **40a** (55%) wurden als gelbes Öl erhalten. - ¹H-NMR (CDCl₃): *d* = 1.14 (d, ³J(P,H) = 13.9 Hz, 3 H, CH₃), 1.33 (d,

$^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 16.9 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.34 (m_c , 6 H, NCH_2CH_2), 1.47 (s, 3 H, CH_3), 1.61 (s, 3 H, CH_3), 1.68 (s, 3 H, CH_3), 3.71 (m_c , 4 H, NCH_2CH_2). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 11.2$ (s, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 11.7 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 1.9 \text{ Hz}$, $\text{C}^7\text{-CH}_3$), 12.7 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.7 \text{ Hz}$, $\text{C}^6\text{-CH}_3$), 14.2 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 9.9 \text{ Hz}$, $\text{C}^1\text{-CH}_3$), 16.7 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.7 \text{ Hz}$, $\text{C}^4\text{-CH}_3$), 24.5 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.2 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 49.1 (s, NCH_2), 56.2 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 9.5 \text{ Hz}$, C^7), 60.5 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 34.3 \text{ Hz}$, C^1), 71.4 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 4.2 \text{ Hz}$, C^4), 132.0 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 5.7 \text{ Hz}$, C^5), 133.5 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 9.5 \text{ Hz}$, C^6), 179.0 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 5.7 \text{ Hz}$, $\text{PN}=\text{C}$), 196.3 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 9.4 \text{ Hz}$, *cis*-CO), 199.3 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 31.6 \text{ Hz}$, *trans*-CO). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -45.8$ (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 275.0 \text{ Hz}$). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 2072$ (m), 1984 (m), 1940 (vs), (CO, cm^{-1}), 1605 (m) ($\text{C}=\text{N}$, cm^{-1}). - **MS** (EI, ^{184}W): m/z (%) = 600 (44) [M^+], 572 (8) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 544 (11) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$], 516 (14) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 460 (48) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 490 (76) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}$], 406 (100) [$(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PW})^+$], HR-MS (70eV, EI für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}^{182}\text{W}$) m/z theor. 598.1013, gef. 598.0983. - **EA** $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_5\text{PW}_1$ (600.25) ber. C 42.02, H 4.20, N 4.67; gef. C 42.45, H 4.39, N 4.51.

{Pentacarbonyl[1,4,5,6,7-pentamethyl-3-(1-ethyloxycarbonyl)-2-aza-8phosphatricyclo-[2.2.1. 1,4 . 1,4,7 . 0,1,7]-oct-2,5dien-*kP*]wolfram(0)} (40b): - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -34.4$ (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 251.0 \text{ Hz}$).

Synthesevorschrift für die Darstellung der 2*H*-Diazaphosphol-Komplexe

Es werden 1.09 g (1.90 mmol) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex mit 6 ml Toluol und 0.2 ml 1-Piperidinonitril bei 65°C im Ölbad für zwei Stunden, oder 6 ml Etylcianoformiat in 8 ml Toluol für fünf Stunden bei 65°C erhitzt. Die Reaktionslösungen werden im Vakuum (0.01 bar) zur Trockne eingeeengt, der verbleibende Feststoff wird mittels Tieftemperatur Säulenchromatographie (Kieselgel, Höhe 2-3 cm, Ø 3-4 cm) bei -45°C gereinigt. Nach 100 ml Pentan wird die Temperatur auf -11°C erhöht, da ein Feststoff ausfriert. Das Laufmittel wird zu Pentan/Diethylether im Verhältnis (95:5) verändert.

{*P*-2-Pentamethylcyclopentadienyl-[1,3,2-diazaphosphol-4,5- *N,N*-bispiperidino]-pentacarbonylwolfram(0)} (38a) (Struktur: cmfour): 456 mg von **38a** (42 %) wurden als gelber Feststoff erhalten. - **Smp.** 162°C. - ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.62$ (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 11.8 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{Cp}^*\text{-C1-CH}_3$), 1.67 (s, 6 H, CH_2 / pip), 1.85 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{H}) = 4.6 \text{ Hz}$, 12 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.99 (s, 6 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.50 (m_c , 6 H, pip). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 10.7$ (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 11.7 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 24.4 (s, pip), 25.3 (s, pip), 49.7 (s, pip), 62.2 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 8.4 \text{ Hz}$, $\text{Cp}^*\text{-C1}$), 136.9 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 4.6 \text{ Hz}$, Cp^*), 140.8 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.8 \text{ Hz}$, Cp^*), 161.6 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.5 \text{ Hz}$, PNC), 196.4 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 8.3 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{C},\text{W}) = 118.0 \text{ Hz}$, *cis*-CO), 200.1 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 27.6 \text{ Hz}$, *trans*-CO). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 137.7$ (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 277.5 \text{ Hz}$). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 2068$ (m), 1975 (m), 1932 (s), 1914 (s), 1534 (m) cm^{-1} . - **MS** (EI, ^{184}W): m/z (%) = 710 (20) [M^+], 575 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{15}$], 547 (39) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 519 (48) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$], 491 (12) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 463

(52) $[M^+ - 4 \text{ CO}]$, 435 (27) $[M^+ - 5 \text{ CO}]$, 135 (18) $[C_{10}H_{15}]$, 84 (29) $[NC_5H_{10}]$. - EA $C_{27}H_{35}N_4O_5PW_1$ (710.19): ber. C 45.65, H 4.97, N 7.89; gef. C 44.85, H 5.02, N 7.41.

{P-2-Pentamethylcyclopentadienyl-[1,3,2-Diazaphosphol-4,5- *N,N*-bis(ethoxycarbonyl)]-pentacarbonylwolfram(0)} (38b): 432 mg von **38b** (33 %) wurden als gelbes Öl erhalten. - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.68 (d, $^3J(P,H)$ = 13.7 Hz, 3 H, $Cp^*-C1-CH_3$), 1.61 (t, $^3J(H,H)$ = 6.3 Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.91 (d, $^4J(P,H)$ = 4.9 Hz, 6 H, Cp^*-CH_3), 2.02 (s br, 6 H, Cp^*-CH_3), 4.51 (q, $^3J(H,H)$ = 6.3 Hz, 4 H, OCH_2CH_3). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = 10.6-11.8 (s, Cp^*-CH_3), 13.8 (s, OCH_2CH_3), 63.1 (s, OCH_2CH_3), 62.7 (d, $^1J(P,C)$ = 4.8 Hz, Cp^*-C1), 135.2 (s, Cp^*), 143.6 (d, $^3J(P,C)$ = 8.0 Hz, Cp^*), 158.2 (d, $^2J(P,C)$ = 3.6 Hz, $PN=C$), 161.4 (d, $^2J(P,C)$ = 15.7 Hz, CO_2CH_2), 193.7 (d, $^2J(P,C)$ = 7.0 Hz, *cis*-CO). - ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ = 186.6 (q, $^3J(P,H)$ = 13.7 Hz, $^1J(P,W)$ = 273.0 Hz).

6.5.3 Dreikomponentenreaktionen des Komplexes 6a in Gegenwart von 1-Piperidinonitril und DMAD

Synthesevorschrift für den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex 32 und Δ^3 -1,3,2-Oxazaphospholen-Wolframkomplexe 31a,b

Es werden 0.83 g (1.3 mmol) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **4a** in 4 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0.2 ml 1-Piperidinonitril (ca. 2 mmol) und 0.4 ml Dimethylacetylenedicarboxylat (ca. 4 mmol) wird die Reaktionslösung 1.5 h bei 75°C langsam gerührt. Nach Ende der Reaktion (^{31}P -NMR Kontrolle) wird die Lösung bis zur Trockne im Vakuum (ca. 0.01 mbar) eingengt, und der Rückstand durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Kieselgel (SiO_2 , -20°C, 2 x 10 cm; Petrolether(40-60)/ Diethylether 90:10, 300ml; CH_2Cl_2 , 100 ml) getrennt. Die Eluate werden bis zur Trockne im Vakuum (ca. 0.01 mbar) eingengt und die Rückstände aus Pentan bei -20°C umkristallisiert.

{Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-3,4-di(methoxycarbonyl)-5-(1-piperidino)-2*H*-1,2-azaphosphol-*kP*]wolfram(0)} (32): Nach Einengen der 3. Fraktion und Umkristallisation werden 130 mg des Komplexes **32** (14 %) Ausbeute in Form gelber Kristalle erhalten, - **Smp.**: 112°C (Zers.). - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.01 (s, 9 H, $SiMe_3$), 0.26 (s, 9 H, $SiMe_3$), 1.07 (d, $^2J(P,H)$ = 6.2 Hz, 1 H, $CH(SiMe_3)_2$), 1.57 (m_c, 1-pip), 3.45 (m_c, 1-pip), 3.77 (s, 3 H, OCH_3), 3.81 (s, 3 H, OCH_3). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.7 (d, $^3J(P,C)$ = 2.0 Hz, $SiMe_3$), 3.3 (d, $^3J(P,C)$ = 2.5 Hz, $SiMe_3$), 22.1 (s, $CH(SiMe_3)_2$), 24.4 (s, pip), 25.9 (s, pip), 48.6 (s, pip), 52.6 (s, OCH_3), 53.2 (s, OCH_3), 139.2 (d, $^{(2+3)}J(P,C)$ = 21.4 Hz, PCC), 158.0 (d, $^{(2+3)}J(P,C)$ = 5.9 Hz, PNC), 161.5 (d, $^{(2+3)}J(P,C)$ = 6.8 Hz, PCC), 163.3 (d, $^3J(P,C)$ = 10.3 Hz, CO_2Me), 165.7 (d, $^2J(P,C)$ = 14.7 Hz, CO_2Me), 197.5 (d, $^2J(P,C)$ = 7.2 Hz, *cis*-CO), 199.6 (d, $^2J(P,C)$ = 23.0 Hz, *trans*-CO). - $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = 84.5 (s, $^1J(P,W)$ =

250.1 Hz). - **MS** (EI, ^{184}W); m/z = 766 (12) $[\text{M}^+]$, 738 (63) $[(\text{M} - 1 \text{ CO})^+]$, 654 (86) $[(\text{M} - 4 \text{ CO})^+]$, 598 (100) $[(\text{M} - 5 \text{ CO})^+]$, 73 (48) $[(\text{SiMe}_3)^+]$. - $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_9\text{PSi}_2\text{W}$ (766) ber. C 37.61, H 4.60, N 3.65; gef. C 38.94, H 4.49, N 3.50.

{Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-4-methoxy-4-(2-methoxycarbonylethynyl)-5-(1-piperidino)- Δ^3 -1,3,2-oxazaphospholen-*kP*]wolfram(0)} (31a,b): 125 mg von **31a,b** (11%) wurden als hellgelber Feststoff erhalten. - **Smp.**: 144°C (Zers.). - ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.01 (s, 9 H, SiMe_3), 0.15 (s, 9 H, SiMe_3), 1.49 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.45 (mc, 6 H, pip), 3.44 (mc, 4 H, pip), 3.43 (s, 3 H, OCH_3), 3.64 (s, 3 H, OCH_3). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 2.0 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 2.4 Hz, SiMe_3), 2.3 (s, SiMe_3), 24.3 (s, pip), 24.7 (s, pip), 36.8 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 5.9 Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 48.1 (s, pip), 52.8 (s, OCH_3), 53.2 (s, OCH_3), 77.2 (s, CCCO_2Me), 79.9 (s, CCCO_2Me), 99.0 (d, $^{(2+3)}\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 7.2 Hz, POC), 152.7 (s, CO_2Me), 156.7 (s, PNC), 197.2 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 8.6 Hz, $^1\text{J}(\text{C},\text{W})$ = 126.8 Hz, *cis*-CO), 201.1 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 28.4 Hz, *trans*-CO). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 198.3 (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W})$ = 300.9 Hz). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2070 (s), 1990 (s), 1951 (vs), 1935 (vs), 1900 (vs) (CO) cm^{-1} ; 1602 (s) (CO_2) cm^{-1} . - **MS** (EI, ^{184}W); m/z = 766 (48) $[\text{M}^+]$, 654 (38) $[(\text{M} - 4 \text{ CO})^+]$, 626 (100) $[(\text{M} - 5 \text{ CO})^+]$, 571 (50) $[(\text{M} - 5 \text{ CO})^+]$, 598 (55) $[(\text{M} - 6 \text{ CO})^+]$, 583 (30) $[(\text{M} - 6 \text{ CO} - \text{CH}_3)^+]$, 73 (85) $[(\text{SiMe}_3)^+]$. - **EA** $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_9\text{PSi}_2\text{W}$ (766.5): ber. C 37.61, H 4.60, N 3.65; gef. C 39.22, H 4.94, N 3.58.

6.6 „Ungewöhnliche Dreikomponentenreaktionen“ – Folgeprodukte des intramolekularen Abfangproduktes 40a

Es werden 0.83 g (1.3 mmol) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **6a** in 6 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0.2 ml 1-Piperidinonitril (ca. 2 mmol) wird die Reaktionslösung 90 min bei 62°C langsam gerührt. Die Lösung wird bis zur Trockne im Vakuum (ca. 0.01 mbar) eingengt. Es wird versucht den Feststoff aus Pentan bei -20°C umzukristallisieren.

{P,P'-Oxybis[pentacarbonyl{[N-(C-(1piperidino)imino)](pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1yl)phosphan}wolfram(0)] (41): Kristallisation der Verbindung **41** aus Pentan bei -20°C als hellgelbe Kristalle. - ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.87 (mc), 1.47 (mc), 1.49 (mc), 1.52 (mc), 1.57 (mc), 1.73 (mc), 2.22 (mc), 3.42 (mc), 3.72 (mc), 4.25 (mc), 7.91 (mc, N=CH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 11.7-14.3 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 15.7 (mc, CH_3), 24.4 (mc, pip), 25.4 (mc, pip), 26.3 (mc, pip), 26.9 (mc, pip), 44.2 (mc, pip), 51.2 (mc, pip), 69.1 (mc, $\text{Cp}^*\text{-C1}$), 130.7 (mc, Cp^*), 140.2 (mc, Cp^*), 140.4 (mc, Cp^*), 142.7 (mc, Cp^*), 161.8 (mc, PNCH), 198.5 (mc, *cis*-CO), 198.8 (mc, *trans*-CO). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 156.0 (s, $^1\text{J}(\text{P}^1,\text{W})$ = +302 Hz, $^3\text{J}(\text{P}^2,\text{W})$ = -1 Hz, $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ = 34.7 Hz). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2061 (s), 1984 (s), 1972 (s), 1942 (vs),

1926 (vs), 1907 (vs), 1899 (vs) (CO, cm^{-1}), 1610 (s) (C=N, cm^{-1}). – **EA** $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{P}_2\text{W}_2$ (1218.51): ber. C 41.40, H 4.30, N 4.54; gef. C 41.58, H 4.30, N 4.54.

Es werden 0.83 g (1.3 mmol) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex in 6 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0.2 ml 1-Piperidinonitril (ca. 2 mmol) wird die Reaktionslösung 90 min bei 62°C langsam gerührt. Die Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 0.4 ml Dimethylacetylendicarboxylat (ca. 4 mmol) oder 0.4 ml Methylacetylendicarboxylat (ca. 4 mmol) zugegeben und weitere 30 min bei 75°C erhitzt. Die Lösung wird bis zur Trockne im Vakuum (ca. 0.01 mbar) eingengt, und der Rückstand durch Tieftemperatur-Säulen-chromatographie an Kieselgel (SiO_2 , -25 °C, Petrolether/Diethylether (90:10)) gereinigt. Die zweite Fraktion wird aus Pentan bei -20°C umkristallisiert und ergibt jeweils das Produkt **43a,b** als hellgelbe Kristalle.

{Pentacarbonyl[2,10-bis(methoxycarbonyl)-3,4,5,6,7-pentamethyl-8-(1-piperidino)-9aza-1-phosphatetracyclo-[4.3.1^{1,6}.6.1^{3,7}.0.^{2,10}]-dec-4,8-dien-*kP*]wolfram(0)} (43a) (Jeti): 350 mg von **43a** (46 %) wurden als hellgelbe Kristalle erhalten. – **Smp.**: 137°C (Zers.). – ^1H {[D₈]-Toluol}-NMR: δ = 0.83 (s, 3 H, CH_3), 0.89 (s, 6 H, CH_3), 1.16 (m_c, 6 H, pip), 1.60 (d, $J(\text{P},\text{H}) = 1.2$ Hz, 6 H, CH_3), 2.71 (m_c, 4 H, pip), 3.41 (s, 6 H, OCH_3). – ^{13}C {[D₈]-Toluol}-NMR: δ = 11.0 (s, CH_3), 12.1 (s, CH_3); 15.0 (d, $^4J(\text{P},\text{C}) = 3.7$ Hz, $\text{C}^7\text{-CH}_3$), 24.4 (s, pip); 25.8 (s, pip); 50.4 (s, pip); 51.5 (s, CO_2CH_3), 57.0 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 29.6$ Hz, $\text{PN}=\text{C}$), 61.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 3.8$ Hz, $\text{C}_{\text{Käfig}}$), 67.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11.2$ Hz, $\text{C}_{\text{Käfig}}$); 143.3 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.8$ Hz, $\text{C}_{\text{Käfig}}$); 168.1 (d, $^4J(\text{P},\text{C}) = 4.3$ Hz, CO_2CH_3); 179.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 14.7$ Hz, $\text{PN}=\text{C}$), 196.5 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 9.5$ Hz, *cis*-CO), 199.8 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 38.4$ Hz, *trans*-CO). – ^{31}P { ^1H }-NMR ([D₈]-Toluol): δ = -34.5 (s, $^1J(\text{P},\text{W}) = 310.0$ Hz,). – **MS** (EI, ^{184}W); m/z = 742 (2) [M^+], 714 (31) [($\text{M} - \text{CO}$)⁺], 686 (28) [($\text{M} - 2 \text{CO}$)⁺], 658 (15) [($\text{M} - 3 \text{CO}$)⁺], 630 (100) [($\text{M} - 4 \text{CO}$)⁺], 602 (33) [($\text{M} - 5 \text{CO}$)⁺]. – HR-MS (für $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_9\text{P}^{184}\text{W}$) m/z = theor. 742.1270, gef. 742.1270±2. – **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2075 (m), 1998 (m), 1936 (vs), 1918 (vs), (CO, cm^{-1}); 1713 (m br) (CO_2Me , cm^{-1}), 1653 (C=N, cm^{-1}). – **EA** $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_9\text{PW}$ (742.1): ber. C 45.65, H 4.97, N 7.89; gef. C 44.85, H 5.02, N 7.41.

{Pentacarbonyl[2-methoxycarbonyl]-3,4,5,6,7-pentamethyl-8-(1-piperidino)-9aza-1-phosphatetracyclo-[4.3.1^{1,6}.6.1^{3,7}.0.^{2,10}]-dec-4,8-dien-*kP*]wolfram(0)} (43b): 183 mg von **43b** (55 %) wurden als Öl erhalten. – ^{13}C { ^1H }-NMR: δ = 1.3 (s, OCH_2CH_3), 10.7/11.6 (s, CH_3), 11.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12.9$ Hz, $\text{C}1\text{-CH}_3$), 14.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 1.8$ Hz, CH_3), 24.4 (s, pip); 25.7 (s, pip); 45.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 26.1$ Hz, $\text{C}_{\text{Käfig}}$), 50.5 (s, pip); 57.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 5.5$ Hz, PCC), 60.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3.8$ Hz, $\text{C}_{\text{Käfig}}$), 61.1 (s, $\text{C}_{\text{Käfig}}$); 66.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11.7$ Hz, $\text{C}_{\text{Käfig}}$), 142.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3.2$ Hz, $\text{C}=\text{C}$); 144.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 4.6$ Hz, $\text{C}=\text{C}$); 170.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3.4$ Hz, CO_2Me), 180.2 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 16.1$ Hz, PNC), 196.2 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 8.9$ Hz, *cis*-CO), 199.7 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 35.9$ Hz,

trans-CO). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $d = -34.3$ (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 300.1$ Hz,). - ^{31}P -NMR: $d = -34.3$ (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 300.1$ Hz), (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8.4$ Hz). - $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_7\text{PW}$ (698.1).

6.7 Zwei- und Dreikomponentenreaktionen des Komplexes 6a in Gegenwart der Phosphaalkine 49a,b, 48 und des Chlormethylenphosphans 3

Zu einer Lösung von 2.15 g (3.5 mmol) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **4a** in 20 ml Toluol werden 0.6 ml (0.5 mmol) 1-Piperidinonitril und 2.5 g (14 mmol) 1-Adamantylphosphaalkin **49b** gegeben und unter stetigem Rühren 3 h auf 80°C erwärmt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (0.01 mbar) entfernt und der dunkle Reaktionsrückstand wird mit mehreren kleinen Portionen *n*-Pentan in der Kälte gewaschen. Der Komplex **94b** wird aus Toluol/*n*-Pentan bei -20°C auskristallisiert.

{Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-4-adamantyl-5-(1-piperidino)-2*H*-1,2,3-azadiphosphol-*kP*]wolfram(0)} (93b): 75 mg von **93b** (8 %) wurden als gelber, amorpher Feststoff erhalten. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $d = 2.5$ (m_c , SiMe₃), 24.2 (s, pip), 25.9 (s, pip), 54.7 (s, pip), X (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 5.6$ Hz, C₁(CH(SiMe₃)₂)), 29.4 (s, ada C3/C5/C7), 36.7 (s, ada C4/C6/C10), 42.9 (pt, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 9.3$ Hz, ada C₁), 44.0 (d, $^x\text{J}(\text{P},\text{C}) = 14.3$ Hz, ada C2/C8/C9), 180.3 (d, $^x\text{J}(\text{P},\text{C}) = 14.3$ Hz, C_{Ring}), 197.3 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3.5$ Hz, *cis*-CO), 198.0 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 34.6$ Hz, *trans*-CO), 198.5 (d, $^x\text{J}(\text{P},\text{C}) = 19.1$ Hz, C_{Ring}). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $d = 341.8$ (d, $\text{J}(\text{P},\text{P}) = 296.2$ Hz); 93.3 (d, $\text{J}(\text{P},\text{P}) = 296.2$ Hz; $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 209.5$ Hz) - **MS** (CI, positiv, NH₃) $m/z = 802$ (80) [M^+], 478 (85) [$(\text{M} - \text{C}_5\text{O}_5\text{W})^+$]; HRMS (CI, NH₃), theor.: 801,16968, gef. 801,16968 ± 5 ppm (R = 6000).

{Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-4-*tert*butyl-5-(1-piperidino)-2*H*-1,2,3-azadiphosphol-*kP*]wolfram(0)} (93a): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $d = 340.4$ (d, $\text{J}(\text{P},\text{P}) = 297.1$ Hz); 91.2 (d, $\text{J}(\text{P},\text{P}) = 297.1$ Hz; $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 211.0$ Hz)

{Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-3-adamantyl-5-(1-piperidino)-2*H*-1,2,4-azadiphosphol-*kP*]wolfram(0)} (94b): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $d = 232.9$ (d, $\text{J}(\text{P},\text{P}) = 34.8$ Hz); 105.8 (d, $\text{J}(\text{P},\text{P}) = 34.8$ Hz;).

Δ^5 -{Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-3-adamantyl-5-(1-piperidino)-3-phosphino-aza-2-phospholen-*kP*]wolfram(0)} (95): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 62.7$ 9 (d, $\text{J}(\text{P},\text{P}) = 145.1$ Hz); 48.8 (d, $\text{J}(\text{P},\text{P}) = 145.1$ Hz;); nur eines von zwei AMX-Systemen.

6.7.1 Zweikomponentenreaktion der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a,6a** mit Aminophosphaalkin **48**

Es werden 0.7 g (1 mmol) 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex mit 6 ml Toluol mit 25 mg (2.5 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)(isopropyl)amino-phosphaalkin (**48**) bei 75 °C im Ölbad für 2h erhitzt. Die Reaktionslösungen werden im Vakuum (0.01 bar) bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wird mittels Tieftemperatur-Säulenchromatographie (Kieselgel, Höhe 2-3 cm, Ø 2 cm) bei -25°C gereinigt.

{Pentacarbonyl[1-bis(trimethylsilyl)methyl-3-[*N*-(trimethylsilyl)isopropylamino]-1*H*-diphosphiren-κ*P*]wolfram(0)} (56) (Struktur: Wolfeil) Literaturbekannt: Das Produkt wurde als heller Feststoff erhalten. – ¹H-NMR (CDCl₃): *d* = 0.18 (s, 9 H, NSi(CH₃)₂), 0.30 (s, 9 H, C(H)SiCH₃), 0.34 (s, 9 H, C(H)SiCH₃), 1.16 (s, 1 H, PC(H)(SiCH₃)₂), 1.25 (d, 3 H, ³J(P,H) = 1.97 Hz, NCH(CH₃)₂), 1.30 (d, ³J(P,H) = 2.05 Hz, 1 H, NCH(CH₃)₂), 3.57 (sep, 1 H, NCH(CH₃)₂), 8.29 (d, 1 H, ²J(P,H) = 71.83 Hz, PCH). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): *d* = 2.57 (s, NSi(CH₃)₂), 2.70 (d, ³J(P,C) = 3.3 Hz), 3.27 (s, ³J(P,C) = 2.2 Hz, Si(CH₃)₂), 30.0 (d, ³J(P,C) = 7.95 Hz, N-CH-(CH₃)₂), 63.9 (d, ¹J(P,C) = 19.38 Hz PCH(Si(CH₃)₃)₂), 168.2 (d, ¹J(P,C) = 38.72 Hz, P=C(H)N), 197.8, (d, ²J(P,C) = 8.22 Hz, *cis*-CO, ¹J(P,W) = 126.8 Hz), 199.8 (d, ²J(P,C) = 25.1 Hz, *trans*-CO). – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): *d* = +108.9 (s, ¹J_{PW} = 281.7 Hz). – ³¹P-NMR (CDCl₃): *d* = + 108.9 (d, ²J(P,H) = 71.36 Hz; d, ¹J_{PW} = 281.7 Hz). – C₁₉H₃₆NO₅PSi₃W: (657.6).

{Pentacarbonyl[1-pentamethylcyclopentadienyl-3-*N*-[(trimethylsilyl)isopropyl]amino-1*H*-diphosphiren-κ*P*]wolfram(0)}(70a,b) (bestimmt aus dem Isomerengemisch) Hauptisomer: 318 mg von **70a** (38 %) wurden als hellgelber Feststoff erhalten. – ¹H-NMR (CDCl₃): *d* = 0.53 (s, 9 H, SiCH₃), 0.80 (d, ³J(P,C) = 9.14 Hz, 3 H, Cp*-C1-CH₃), 1.45 (m_c, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.83 (m_c, 6 H, Cp*CH₃), 1.92 (m_c, 6 H, Cp*CH₃), 4.59 (m_c, 1 H, CH(CH₃)₂). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): *d* = 1.04 (s, SiCH₃), 11.3; 11.5; 11.6; 11.7 (s, Cp*-CH₃), 16.3 (m_c, Cp*-C1-CH₃), 23.3 (s, CH(CH₃)₂), 23.4 (s, CH(CH₃)₂), 52.5 (d, ³J(P,C) = 1.54 Hz, CH(CH₃)₂), 136.5 (s, Cp*-CH₃), 138.5 (d, ^ΣJ(P,C) = 3.61 Hz, Cp*-C_{Ring}), 139.6 (d, ^ΣJ(P,C) = 5.25 Hz, Cp*-C_{Ring}), 140.9 (d, ^ΣJ(P,C) = 7.65 Hz, Cp*-C_{Ring}), 188.9 (dd, ^ΣJ(P,C) = 33.84 Hz, ^ΣJ(P,C) = 33.99 Hz, PPC_{Ring}), 197.2, (d, ²J(P,C) = 7.68 Hz, *cis*-CO), 199.4 (d, ²J(P,C) = 39.9 Hz, *trans*-CO). – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): *d* = -44.8 (d, P_A ^ΣJ(P,P) = 126.5 Hz), -143.8 (dd, P_B, ¹J(P,W) = 253.4 Hz, ^ΣJ(P,P) = 126.5 Hz). – **MS** (EI, ¹⁸⁴W) *m/z* = 663 (5) [M⁺], 429 (35) [(?); 401 (32) [(? - CO)⁺]; 345 (100) [(? - 2 CO)⁺]; 317 (82) [(? - 3 CO)⁺]; 289 (58) [(? - 4 CO)⁺]; 262 (42) [(? - 5 CO)⁺]. – C₂₂H₃₁NO₅P₂SiW (663). – Nebenisomer **62b**: ³¹P{¹H}-NMR

(CDCl₃): δ = -44.3 (d, P_A $^2J(P,P)$ = 141.3 Hz), -138.6 (dd, P_B , $^1J(P,W)$ = 252.8 Hz, $^2J(P,P)$ = 141.3 Hz).

{Pentacarbonyl[1-bis(trimethylsilyl)methyl-[3-*N*-isopropyl-amino]-1*H*-diphosphiren- κP]wolfram(0)} (72) (Struktur: Wolfeil): 295 mg von **56** (48 %) wurden als Kristalle erhalten. - **Smp.**: 52°C (zers.). - 1H -NMR (CDCl₃): δ = 0.12 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.22 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.60 (d, $^2J_{PH}$ = 4.5 Hz, 1 H, PC(H)(SiCH₃)₂), 1.27 (d, 3 H, $^3J(H,H)$ = 6.5 Hz, NCH(CH₃)₂), 1.34 (d, $^3J(H,H)$ = 6.5 Hz, 1 H, NCH(CH₃)₂), 3.71 (sept, $^3J(H,H)$ = 6.5 Hz, 1 H, NCH(CH₃)₂), 6.67 (pt, 1 H, NH). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): δ = 1.88 (dd, $^3J(P,C)$ = 3.7 Hz und $^3J_{PC}$ = 4.3 Hz, Si(CH₃)₃), 2.10 (d, $^3J(P,C)$ = 2.2 Hz, Si(CH₃)₃), 21.5 (s, NCHCH₃), 22.0 (s, NCHCH₃), 26.9 (dd, $^1J(P,C)$ = 48.4 Hz PCH(Si(CH₃)₃)₂, 52.3 (d, $^3J(P,C)$ = 2.24 Hz, NCH(CH₃)₂), 193.3 (dd, $^2J(P,C)$ = 33.3 Hz, $^2J(P,C)$ = 79.1 Hz, PPC_{Ring}), 197.2, (d, $^2J(P,C)$ = 8.2 Hz, *cis*-CO, $^1J(P,W)$ = 126.8 Hz), 200.4 (d, $^2J(P,C)$ = 30.3 Hz, *trans*-CO). - $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): δ = -31.6 (d, P_A $^2J(P,P)$ = 127.5 Hz), -150.6 (s, P_B , $^1J(P,W)$ = 264.4 Hz, $^2J(P,C)$ = 127.5 Hz). - C₁₆H₂₇NO₅P₂SiW (615.4).

1,2,4-(3,5-Amino)triphosphol-Wolframkomplexes 99

0.246 g (0.4 mmol) des Diphosphirenkomplexes werden in 8 ml Toluol gelöst und 10 ml (1 mmol) *n*-Trimethylsilyl(isopropyl)aminophosphaalkin hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird für 3h auf 75°C gerührt, wobei der Endpunkt der Reaktion durch ^{31}P -NMR-Kontrolle bestimmt wird. Die Lösung wird im Vakuum (0.01 bar) zur Trockne eingeeengt. Der verbleibende rote, ölige Rückstand wird mehrmals in der Kälte mit kleinen Mengen Pentan gewaschen. Der Triphospholkomplex wird aus Pentan umkristallisiert.

{*P*-Pentacarbonyl-1-[bis(trimethylsilyl)methyl]-2-(isopropylamino)-5-[isopropyl(trimethylsilyl)amino]-1,2,4-triphosphol}-2-wolfram(0) (99) (luschi): Roter Feststoff **Smp.** 108 °C (zers.). - ^{31}P -NMR (CDCl₃): δ = 225.1 / 94.3 / 48.9; (m_c , $J(P,P)$ = 422/ 126/ 25 Hz; $J(P,W)$ = 240.0 Hz). - ^{29}Si : δ = 5.6 m_c ; 3.6 dd, $^xJ(Si, P)$ = 6.0 Hz). - **MS** (CI, NH₃, positiv, ^{182}W) m/z = 785 (12) [(M+H)⁺], 629 (100) [?], 555 (80) [(C₁₃H₁₆N₂O₅P₃ ^{182}W)] - **MSHR** best. m/z = 785.10968 ± 3ppm [M-H]⁻. - **EA** C₂₃H₄₃N₃O₅P₃Si ^{182}W : (786.1) ber. C 35.03, H 5.50, N 3.55; gef. C 34.72, H 5.64, N 3.97.

6.7.2 Zweikomponentenreaktionen der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe 4a,6a mit den Phosphaalkinen 49a,b.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Wolframkomplexe 57a,b und 68a,b.

Es werden 2.5 mmol 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex in 7.5 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von zwei Äquivalenten Phosphaalkin **49a,b** wird die Reaktionslösung 2 h bei 75°C gerührt. Die Reaktionslösung wird bis zur Trockne im Vakuum (0.01 mbar) eingedunstet und der Rückstand durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie (SiO₂, -20°C; *n*-Pentan/Diethylether 97.5/2.5) getrennt. Die Eluate werden bis zur Trockne eingedunstet und aus *n*-Pentan bei -20°C umkristallisiert.

Umsetzung des Cp*-2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes 6a in Toluol mit Phosphaalkinen 49a,b.

68a: 18 mg von **68a** (7 %) wurden als farblose Kristalle erhalten. – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): *d* = 9.9 (m_c, CH₃), 12.2 (m_c, CH₃), 14.9 (m_c, CH₃), 18.7 (m_c, CH₃), 31.1 (m_c, CH₃), 33.8 (m_c, CH₃), 57.7 (m_c), 65.8 (m_c), 72.0 (m_c), 143.6 (m_c, sp²-C_{Ring}), 195.2 (d, ²J(P,C) = 7.5 Hz, ¹J(C,W) = 124.9 Hz, *cis*-CO), 198.0 (d, ²J(P,C) = 28.9 Hz, *trans*-CO). – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): *d* = -104.4 (d, J(P,P) = 105.7 Hz; J(P,W) = 214.9 Hz); -131.5 (d, J(P,P) = 105.7 Hz); – **MS** (EI) *m/z* = 590 (18) [M⁺], 455 (97) [(M – (2 CO – C₅Me₅))⁺]; 427 (82) [(M – 3 CO)⁺]; 399 (77) [(M – 4 CO)⁺]; 371 (100) [(M – (5 CO))⁺]; 135 (58) [(C₅Me₅)]. – C₂₀H₂₄O₅P₂W (590).

68b: – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): *d* = -106.7 (d, J(P,P) = 107.2 Hz); -135.6 (d, J(P,P) = 107.2 Hz);).

Umsetzung des Bisly-2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes 4a in Toluol mit Phosphaalkinen 49b.

{3-Adamantyl-[1,2-dihydro-1,2(bis(trimethylsilyl)methyl)-1,2,3-triphosphet]-pentacarbonylwolfram(0)} (**57b**) (Struktur: tosorz): 685 mg von **57b** (31 %) wurden als gelbe Kristalle erhalten. – **Smp.** 113 °C. – ¹H-NMR (C₆D₆) *δ* = 0.24 (m_c, 18 H, Si(CH₃)₃); *δ* = 0.34 (m_c, 18 H, Si(CH₃)₃); 0.91 (m_c, 1 H, PC(H)(SiCH₃)₂), 1.10 (m_c, 1 H, PC(H)(SiCH₃)₂), 1.39-1.60 (m_c, 15 H, ada). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): *δ* = 1.6 (d, ³J(P,C) = 8.7 Hz, Si(CH₃)₃), 1.8 (d, ³J(P,C) = 9.8 Hz, Si(CH₃)₃), 2.4 (d, ³J(P,C) = 6.4 Hz, Si(CH₃)₃), 3.4 (d, ³J(P,C) = 6.7 Hz, Si(CH₃)₃), 21.5 (m_c, PC(H)(Si(CH₃)₃)₂), 22.5 (m_c, PC(H)(Si(CH₃)₃)₂), 29.0 (s, ada CH-3/5/7), 36.4 (s, ada CH₂-4/6/10), 44.5 (m_c, ada CH₂-2/8/9), 46.1 (m_c, ada C1), 196.2 (dd, J(C,P) = 8.2 Hz, J(C,P) = 1.5 Hz, J(C,P) = 8.2 Hz, *cis*-CO), 198.8 (d, J(C,P) = 29.1 Hz, *trans*-CO), 214.2 (m_c, ^xJ(C,P) = 253.1 Hz, ^xJ(C,P) = 21.3 Hz, PP=C_{Ring}). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): *δ* = 224.8 (dd, ²J(P,P) = 97.5 Hz, ¹J(P,P) = 260.5 Hz, PP=CP); 22.4 (dd, ¹J(P,P) = 97.5 Hz, ³J(P,P) = 166.5 Hz, PP=CP); -18.8 (dd, ¹J(P,P) = 166.5 Hz, ¹J(P,P) = 260.5 Hz, PP=CP). – **IR** (KBr, Auswahl): *ν̃* = 2295 (sh), 2914 (w), 2069 (s), 1984 (sh), 1940 (s), 1936 (s), 1249 (m) 840 (m) cm⁻¹. – **MS** (EI, ¹⁸⁴W): *m/z* = 884 (60) [M⁺]; 800 (28) [M⁺ - 3 CO]; 744 (51) [M⁺ - 5 CO], 697 (68) [?], 73 (100) [SiMe₃], 135 (42) [C₁₀H₁₅]. – C₃₀H₅₃O₅P₃Si₄W (882.8).

6.7.3 Dreikomponentenreaktion der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **4a,6a** mit $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Durchführung

In ein kleines Schlenkrohr werden 1.0 g (1.6 mmol) Bisyl-2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **4a** gegeben und in 6 ml Toluol gelöst. Zu der Lösung werden 0.2 g (1.6 mmol) 1-Piperidinonitril und 0.72 g (3.2 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**3**) gegeben. Die Lösung wird 30 min auf 62°C erwärmt. Danach verbleibt diese für zwei Tage bei -20°C und wird erneut 3 Stunden auf 74°C erwärmt. Die Farbe der Lösung verändert sich im Laufe der Reaktion von gelb nach tiefrot; der Reaktionsverlauf wird durch ^{31}P -NMR-Messungen überprüft.

Aufarbeitung

Die Lösung wird eingengt, in wenig *n*-Hexan aufgenommen und mittels Tieftemperatur Säulenchromatographie (-20 °C, 3-4 cm, Aluminiumoxid) gereinigt. Es werden zwei Fraktionen erhalten. Die erste Fraktion ist orangerot, die zweite rot. Die erste Fraktion wird mit wenig (ca. 1 ml) *n*-Hexan versetzt und über Nacht bei -20°C gelagert. Der gelbe Feststoff wird mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei der Wiederholung der Reaktion konnten nach der Aufarbeitung aus der ersten Fraktion Einkristalle erhalten werden; diese konnten kristallographisch untersucht werden.

{Pentacarbonyl[P-[chloro-bis(trimethylsilyl)methyl-(*N*-imino-3-(1-piperidino))-3-

(bis(trimethylsilyl)methylenphosphanyl]phosphan]wolfram(0))} (**96a**) (Struktur: rapyd): 595 mg von **96a** (44 %) wurden als hellgelbes Pulver erhalten. – ^1H -NMR (CDCl_3) δ = 0.10 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.23 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.24 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.31 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.77 (m_C , 2 H, pip); 2.71 (m_C , 2 H, pip), 3.05 (m_C , 2 H, pip), 4.03 (m_C , 2 H, pip), 4.46 (m_C , 2 H, pip); $\text{PC}(H)(\text{SiMe}_3)_2$ konnte nicht zugeordnet werden. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 1.2 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.5 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 13$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.4 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.1 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 24.4 (s, pip), 25.2 (s, pip), 25.9 (s, pip), 40.8 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 9$ Hz, pip), 45.9 (s), 50.6 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 9$ Hz, pip), 175.9 (dd, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 101.1$ Hz, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, $\text{PC}=\text{NP}$), 199.0 (dd, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 8.2$ Hz, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.9$ Hz, $^1\text{J}(\text{C},\text{W}) = 127$ Hz, *cis*-CO), 199.9 (dd, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 85.9$ Hz, $\text{P}=\text{C}$), 200.3 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 85.3$ Hz, $\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$), 201.1 (d, $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 33$ Hz, *trans*-CO). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Pentan, C_6D_6 -Kapillare): δ = 339.5 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{P}) = 15.5$ Hz, $\text{CP}=\text{C}$); 111.8 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{P}) = 15.5$ Hz, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 284.7$ Hz). – **MS** (EI, ^{184}W): m/z = 688 (8) [(M – Bisyl) $^+$]; 529 (1) [(M – W(CO) $_5$) $^+$]; 281 (100) [?];, 73 (4) [SiMe_3]; **MS** (pos.-CI, (NH_3), ^{35}Cl , ^{184}W): m/z = 848 (2) [M^+], 813 (22) [(M – Cl) $^+$], 524 (2) [(M – W(CO) $_5$) $^+$], 741 (72) [(M – Cl-SiMe $_3$) $^+$], 128 (100) [?]. – $\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{Si}_4\text{W}$ (849.2).

Durchführung

Es werden 534 mg (1 mmol) Cp*-2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **6a** in 2.5 ml Toluol gelöst und mit 100 µL 1-Piperidinonitril und 450 mg (2 mmol) des Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**3**) versetzt. Die Reaktionslösung wird mittels Ölbad 45 min. auf 75°C erwärmt. Das Ende des Reaktionsverlaufs wird mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Reaktionslösung wird auf die Hälfte reduziert, wobei in der Kälte ein Feststoff ausfällt. Dieser Feststoff wird separiert und aus Toluol umkristallisiert.

{Pentacarbonyl[*P*-[chloro-pentamethylcyclopentadienyl-(*N*-imino-(1-piperidino))-3-bis(trimethylsilyl)methylenphosphanyl]phosphan]wolfram(0)} (96b): 280 mg von **96b** (34%) Ausbeute wurden als amorpher, gelber Feststoff erhalten. – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 1.0 - 2.3 (m_c, br, Si(CH₃)₃), 11.9 - 14.1 (Cp*-CH₃), 14.5 (d, ²J(C,P) = 7.1 Hz, Cp*-C1-CH₃), 24.6 (s, pip), 25.0 (s, pip), 25.8 (s, pip), 46.3 (d, ³J(C,P) = 1.9 Hz, pip), 50.4 (d, ³J(C,P) = 4.8 Hz, pip), 67.8 (d, ¹J(C,P) = 16.2 Hz, Cp*-C1), 136.9 (d, ²J(C,P) = 5.2 Hz, Cp*-C2/5), 137.3 (d, ²J(C,P) = 8.2 Hz, Cp*-C2/5), 141.9 (d, ³J(C,P) = 6.4 Hz, Cp*-C3/4), 142.2 (d, ³J(C,P) = 5.8 Hz, Cp*-C3/4), 174.7 (d, ¹J(P,C) = 101.4 Hz, ²J(C,P) = 8.0 Hz, PC=NP), 197.0 (dd, ²J(C,W) = 126.9 Hz, *cis*-CO), 199.5 (d, ²J(C,P) = 35.1 Hz, *trans*-CO), 199.9 (d, ¹J(C,P) = 84.1 Hz, P=C(SiMe₃)₂). – ³¹P{¹H}-NMR (Pentan, C₆D₆-Kapillare): δ = 342.3 (d, ³J(P,P) = 8.0 Hz, P_A); δ = 112.9 (d, ³J(P,P) = 8.0 Hz, ¹J(P,W) = 305.1 Hz, P_B). – **MS** (EI, ¹⁸⁴W) *m/z* = 526 (1) [[?]M⁺], 281 (100) [[?]], 133 (52) [C₁₀H₁₃], 73 (88) [SiMe₃]. – C₂₈H₄₃ClN₂O₅P₂Si₂W (824.06).

6.8 Zwei- und Dreikomponentenreaktionen der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe 103a,b in Gegenwart von Nitrilen und Alkinen

6.8.1 Dreikomponentenreaktionen der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe 103a,b in Gegenwart von 1-Piperidinonitril und DMAD

Synthesevorschrift für die Darstellung der Komplexe 30b,c

0.80 g **103a** oder 0.90 g **103b** der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe (1.3 mmol) werden in 10 ml Xylol gelöst. Es werden 0.5 ml (3 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) und 0.5 ml 1-Piperidinonitril (4.7 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 3.5 bis 4 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Ende der Reaktion (^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird die Reaktionslösung bis zur Trockne im Vakuum (0.1 mbar) eingengt, der verbleibende Feststoff wird durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie (Kieselgel, -32°C, Pentan/ Diethylether (9:1)) aufgereinigt. Die Fraktionen werden im Vakuum eingengt und aus Pentan bei -20 °C umkristallisiert.

{Pentacarbonyl[2-phenyl-3,4-di(methoxycarbonyl)-5-(1-piperidino)-2H-1,2-

azaphosphol-*kP*]wolfram(0)} (**35b**): 80 mg von **35b** (13 %) wurden als hellgelbe Feststoff erhalten. **Smp.** 124°C. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 24.3 (s, pip), 25.9 (s, pip), 48.9 (s, pip), 52.8 (s, OMe), 53.4 (s, OMe), 128.7 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 10.6$ Hz, *o*-Ph), 130.8 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 14.1$ Hz, *m*-Ph), 131.2 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.9$ Hz, *p*-Ph), 131.9 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 42.1$ Hz, *i*-Ph), 140.0 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 20.4$ Hz), 159.3 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 7.6$ Hz), 160.9 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 5.4$ Hz), 161.4 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 10.8$ Hz), 165.6 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 15.3$ Hz), 196.0 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.4$ Hz, *cis*-CO), 199.0 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 22.8$ Hz, *trans*-CO). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 78.8 (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 254.0$ Hz).

{Pentacarbonyl[2-methyl-3,4-di(methoxycarbonyl)-5-(1-piperidino)-2H-1,2-

azaphosphol-*kP*]wolfram(0)} (**35c**) (Struktur: uschi): 179 mg von **35c** (34 %) wurden als gelbliche Kristalle erhalten. - **Smp.** 113 °C. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 20.3 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 27.1$ Hz, CH₃), 24.2 (s, pip), 25.7 (s, pip), 48.5 (s, pip), 52.3 (s, OCH₃), 52.8 (s, OCH₃), 141.6 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 21.1$ Hz), 159.7 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 8.4$ Hz), 160.2 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 5.42$ Hz), 161.4 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 11.1$ Hz), 165.6 (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 15.4$ Hz), 196.5 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 7.6$ Hz; d, $^1\text{J}(\text{C},\text{W}) = 125.7$ Hz; *cis*-CO), 199.8 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 21.7$ Hz, *trans*-CO) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 76.0 (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 248.7$ Hz). - ^{31}P -NMR: δ = 76.0 (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 248.7$ Hz; q, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 7.4$ Hz). - **MS** (EI, ^{184}W); m/z =

622 (43) $[M^+]$, 594 (36) $[(M - CO)^+]$, 566 (6) $[(M - 2 CO)^+]$, 536 (28) $[(M - 3 CO)^+]$, 510 (100) $[(M - 4 CO)^+]$, 480 (30) $[(M - 5 CO)^+]$, 465 (30) $[(M - 5 CO - CH_3)^+]$. – **EA** $C_{18}H_{19}N_2O_9PW$ (622) ber. C 34.75, H 3.08, N 4.50; gef. C 34.91, H 3.22, N 4.49.

6.8.2 Zweikomponentenreaktionen der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe 103a,b in Gegenwart von 1-Piperidinonitril

Synthesevorschrift für die Darstellung der Komplexe 105a,bc,106a,b und 107

In 5 ml Xylol werden 0.40 g **103a** oder 0.45 g **103b** der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe (0.6 mmol) gelöst und mit 0.5 ml 1-Piperidinonitril (4.7 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird 4 Stunden bei 120°C langsam gerührt. Das Reaktionsende wird durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt. Danach wird die Reaktionslösung bis zur Trockne im Vakuum (0.1 mbar) eingengt, der verbleibende Feststoff wird durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie (Kieselgel, -32°C, Pentan/Diethylether (10:1)) aufgereinigt. Die Fraktionen werden im Vakuum eingengt und es wird versucht aus Pentan bei -20 °C umzukristallisieren.

{Pentacarbonyl[2-phenyl-(2*H*-1,3,2-diazaphosphol-4,5-(bis-1-piperidino))-

kP]wolfram(0)} (**105a**): 661 mg von **105a** (78 %) wurden als gelbes, amorphes Pulver erhalten. – **Smp.** 127°C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.58 (m_c br, 12 H, pip), 3.50 (m_c br, 8 H, pip), 7.41 (m_c , 2 H, Ph), 7.60 (m_c , 3 H, Ph). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = 23.2 (s, pip), 24.2 (s, pip), 48.8 (s, pip), 127.3 (d, $J(P,C)$ = 9.7 Hz, Ph), 128.6 (d, $J(P,C)$ = 12.4 Hz, Ph), 129.4 (d, $J(P,C)$ = 1.9 Hz, Ph), 136.9 (d, $J(P,C)$ = 43.5 Hz, Ph), 160.7 (d, $J(P,C)$ = 5.8 Hz, PNC), 195.5 (d, $^2J(P,C)$ = 8.1 Hz, *cis*-CO), 199.6 (d, $^2J(P,C)$ = 23.7 Hz, *trans*-CO). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = 125.6 (s, $^1J(P,W)$ = 270.1 Hz). – **MS** (EI, ^{184}W): m/z (%) = 652 (42) $[M^+]$, 624 (15) $[M^+ - CO]$, 596 (11) $[M^+ - 2 CO]$, 568 (28) $[M^+ - 3 CO]$, 540 (28) $[M^+ - 4 CO]$, 512 (100) $[M^+ - 5 CO]$, 84 (25) $[NC_5H_{10}]$. – $C_{23}H_{25}N_4O_5PW$ (652.28) ber. C 42.35, H 3.86, N 8.59; gef. C 39.58, H 3.87, N 7.58.

{Pentacarbonyl[2-phenyl-(2*H*-1,4,2-diazaphosphol-4,5-(bis-1-piperidino))-

kP]wolfram(0)} (**106a**): $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = 23.7 (s, pip), 24.2 (d, $J(P,C)$ = 5.7 Hz, pip), 24.6 (s, pip), 25.2 (s, pip), 25.8 (s, pip), 46.9 (s, pip), 47.8 (s, pip), 48.9 (s, pip), 49.9 (s, pip), 127.7 (d, $J(P,C)$ = 10.6 Hz, Ph), 129.9 (d, $J(P,C)$ = 13.5 Hz, Ph), 130.2 (s), 131.2 (d, $J(P,C)$ = 41.5 Hz, Ph), 159.9 (d, $J(P,C)$ = 5.1 Hz, N=C), 160.4 (d, $J(P,C)$ = 11.0 Hz, N=C), 195.5 (d, $^2J(P,C)$ = 7.3 Hz, *cis*-CO), 198.5 (d, $^2J(P,C)$ = 25.9 Hz, *trans*-CO). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = 80.3 (s, $^1J(P,W)$ = 257.2 Hz). – $C_{23}H_{25}N_4O_5PW$ (652.28).

{Pentacarbonyl[2-phenyl-(2*H*-1,4,2-diazaphosphol-4,5-(bis-1-piperidino))-

kP]wolfram(0)} (**106b**): $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = 23.7 (s, pip), 24.2 (d, $J(P,C)$ = 5.7 Hz,

pip), 24.6 (s, pip), 25.2 (s, pip), 25.8 (s, pip), 47.8 (s, pip), 48.8 (s, pip), 49.7 (s, pip), 50.9 (d, J(P,C) = 5.7 Hz, pip), 128.9 (d, J(P,C) = 9.9 Hz, Ph), 131.2 (d, J(P,C) = 2.1 Hz, Ph), 131.5 (d, J(P,C) = 8.8 Hz, Ph), 133.3 (d, J(P,C) = 31.6 Hz, Ph), 165.6 (d, J(P,C) = 15.2 Hz, N=C), 169.2 (d, J(P,C) = 4.2 Hz, N=C), 196.4 (d, $^2J(P,C)$ = 7.5 Hz, *cis*-CO), 200.0 (d, $^2J(P,C)$ = 23.6 Hz, *trans*-CO). - $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): **d** = 78.8 (s, $^1J(P,W)$ = 254.0 Hz). - C₂₃H₂₅N₄O₅PW (652.28).

{Pentacarbonyl[2-methyl-(2*H*-1,3,2-diazaphosphol-4,5-(bis-1-piperidino))-

kP]wolfram(0)} (105b): $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): **d** = $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): **d** = 22.8 (s, pip), 24.4 (s, pip), 25.5 (d, $^1J(P,C)$ = 27.5 Hz, PCH₃), 50.0 (s, pip), 161.3 (d, J(P,C) = 5.9 Hz, PN=C), 196.3 (d, $^2J(P,C)$ = 8.0 Hz, J(W,C) = 125.6 Hz, *cis*-CO), 200.4 (d, $^2J(P,C)$ = 22.9 Hz, *trans*-CO). - $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): **d** = 125.2 (s, $^1J(P,W)$ = 264.4 Hz). - **MS** (CI, NH₃, neg., ^{184}W): *m/z* (%) = 589 (100) [M⁻], 324 (42) [W(CO)₅];. (CI, NH₃, pos., ^{184}W): *m/z* (%) = 591 (91) [M⁺]. - C₁₈H₂₃N₄O₅PW (590.21) ber. C 36.63, H 3.93, N 9.49.

{Pentacarbonyl[2-methyl-(2*H*-1,4,2-diazaphosphol-4,5-(bis-1-piperidino))-

kP]wolfram(0)} (107): $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): **d** = 21.8 (d, $^1J(P,C)$ = 20.3 Hz, PCH₃), 22.8 (s, pip), 24.1 (s, pip), 24.4 (s, pip), 25.0 (s, pip), 25.8 (s, pip), 43.8 (s, pip), 47.6 (s, pip), 49.8 (s, pip), 50.6 (d, J(P,C) = 5.5 Hz, pip), 167.3 (d, J(P,C) = 3.9 Hz, N=C), 185.6 (d, J(P,C) = 2.6 Hz, N=C), 196.5 (d, $^2J(P,C)$ = 7.1 Hz, *cis*-CO), 200.0 (d, $^2J(P,C)$ = 22.1 Hz, *trans*-CO). - $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): **d** = 70.6 (s, $^1J(P,W)$ = 248.5 Hz). - **MS** (CI, NH₃, neg., ^{184}W): *m/z* (%) = 589 (100) [M⁻], 324 (42) [W(CO)₅];. (CI, NH₃, pos., ^{184}W): *m/z* (%) = 591 (91) [M⁺]. - C₁₈H₂₃N₄O₅PW (590.21) ber. C 36.63, H 3.93, N 9.49.

7 Literaturverzeichnis

- [1] K. WIBERG, W. BARTLEY, *J. Am. Soc. Chem.* **1960**, 82, 6375.
- [2] F. CARTER, V. FRAMPTON, *Chem. Rev.* **1964**, 64, 497.
- [3] Nomenklatur: Anm.: Die in dieser Arbeit verwendete Benennung der cyclischen Verbindungen richtet sich nach dem modifizierten *Hantzsch-Widmann-Patterson-System*; siehe: D. HELLWINKEL, *Nomenklatur der Organischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [4] T. EICHER, S. HAUPTMANN, *Chemie der Heterocyclen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1994; b) T. L. GILCHRIST, *Heterocyclenchemie*, 2. Aufl., Hrsg. H. Neunhoefer, Verlag Chemie, Weinheim, 1995.
- [5] M. RAHMOUNE, Y. Y. C. YEUNG LAM KO, R. CARRIE, F. TONNARD, *New J. Chem.* **1989**, 13, 891.
- [6] W. RÖSCH, T. FACKLAM, M. REGITZ, *Tetrahedron* **1987**, 30, 3247.
- [7] R. STREUBEL, *Habilitationsschrift*, Technische Universität Braunschweig **1997**.
- [8] a) K. ISSLEIB, H. SCHMIDT, C. WIRKNER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 21, 357. b) R. APPEL, A. WESTERHAUS, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4957; c) D. GUDAT, Dissertation, Universität Bielefeld **1987**.
- [9] P. JUTZI, H. SALESKE, D. NADLER, *J. Organomet Chem.* **1976**, 118, C8.
- [10] S. PRIEMER, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1999**.
- [11] R. STREUBEL, S. PRIEMER, F. RUTHE, P. G. JONES, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1253.
- [12] R. STREUBEL, J. JESKE, P. G. JONES, R. HERBST-IRMER, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 80.
- [13] a) R. STREUBEL, S. PRIEMER, F. RUTHE, P. G. JONES, D. GUDAT, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 575; b) R. STREUBEL, F. RUTHE, P. G. JONES, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 571.
- [14] R. STREUBEL, A. OSTROWSKI, S. PRIEMER, U. ROHDE, J. JESKE, P. G. JONES, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 257.

-
- [15] a) R. STREUBEL, A. KUSENBERG, J. JESKE, P. G. JONES, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2427; b) R. STREUBEL, A. OSTROWSKI, J. JESKE, P. G. JONES, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2507; c) H. WILKENS, STREUBEL, A. OSTROWSKI, C. NEUMANN, F. RUTHE, P. G. JONES, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492.
- [16] H. WILKENS, F. RUTHE, P. G. JONES, R. STREUBEL, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542.
- [17] P. B. HITCHCOCK, M. F. LAPPERT, W.-P. LEUNG, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1282.
- [18] F. MATHEY, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275.
- [19] F. MATHEY in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, (M. Regitz, O. J. Scherer; Hrsg.), Georg Thieme, Stuttgart, 1990.
- [20] a) R. STREUBEL, H. WILKENS, A. OSTROWSKI, C. NEUMANN, F. RUTHE, P. G. JONES, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492; b) H. WILKENS, F. RUTHE, P. G. JONES, R. STREUBEL, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1529.
- [21] a) G. HUTTNER, H. D. MÜLLER, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 571; b) A. H. COWLEY, A. R. BARRON, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81; A. Dawa, *Comprehensiv Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 1A, Pergamon **1996**.
- [23] Übersicht: R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604.
- [24] E. P. JANULIS JR., S. R. WILSON, A. J. ARDUENGO III, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 405.
- [25] a) G. SICARD, A. BACEIREDO, G. BERTRAND, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2663; b) M. GRANIER, A. BACEIREDO, Y. DARTIGUENAVE, M. J. MENU, G. BERTRAND, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6277.
- [26] Übersicht über Stickstoff-Ylide: P. K. CLAUS in Houben Weyl, *Meth. Org. Chem.* **1990**, *Bd. E 14b*, S. 51ff..
- [27] a) A. PADWA, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 371; b) A. PADWA, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 37.
- [28] D. GRILLER, L. HADEL, A. S. NAZRAN, M. S. PLATZ, P. C. WONG, J. C. SCAIANO, *J. Am. Soc. Chem.* **1984**, *106*, 2227.
- [29] Übersicht: M. S. BAIRD in Houben Weyl, *Meth. Org. Chem.* *Bd. E 17d*, **1996**.
- [30] M. REGITZ, O. J. SCHERER, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme Verlag, 1990 und zitierte Literaturstellen; b) K. B. DILLON, F. MATHEY, J. F. NIXON, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley New York 1998.

- [31] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH Weinheim 1990.
- [32] D. BOURISSOU, O. GUERRET, F. P. GABBAÏ, G. BERTRAND, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [33] W. A. HERRMANN, B. W. BÖHM, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 420.
- [34] F. Z. DÖRWALD, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, 1998.
- [35] A. J. ARDUENGO III, R. L. HARLOW, M. KLINE, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [36] W. A. HERRMANN, C. KÖCHER, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2256.
- [37] M. REGITZ, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *36*.
- [38] E. O. FISCHER, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651.
- [39] R. R. SCHROCK, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [40] C. F. BERNASCONI, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 299.
- [41] a) C. G. GREITES, E. O. FISCHER, *Angew. Chem.* **1969**, *20*, 780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 761; b) E. O. FISCHER, *Adv. Organometallic Chem.*, *14*, **1976**, 1.
- [42] S. F. VYBOISHCHIKOV, G. FRENKING, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1428.
- [43] F. MATHEY, A. SEVIN, *Molecular Chemistry of the Transition Elements*, Wiley 1996.
- [44] E. O. FISCHER, A. MAASBÖL, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580; b) K. H. DÖTZ, H. FISCHER, P. HOIFAMNN, F. R. KREISSL, U. SCHUBERT, K. WEISS, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH-Weinheim, 1983.
- [45] H. MEERWEIN, P. HOFFMANN, E. KRONING, E. PFEIL, *J. prakt. Chem.* **1937**, *147*, 251.
- [46] G. M. BODNER, S. B. KAHL, K. BORK, B. N. STORHOFF, J. E. WULLER, L. J. TODD, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1071.
- [47] H. LANG, G. MOHR, O. SCHEIDSTEGE, G. HUTTNER, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 574.
- [48] M. LYSEK, *Dissertation*, Universität Bielefeld 1987.
- [49] P. JUTZI, H. SALESKE, D. NADLER, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, C8-C10.
- [50] S. BRAUN, S. BERGER, H. O. KALINOWSKI, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Thieme, Stuttgart **1992**.
- [51] R. STREUBEL, J. JESKE, P. G. JONES, unveröffentlicht.
- [52] R. STREUBEL, S. PRIEMER, F. RUTHE, P. G. JONES, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1253.

-
- [53] R. STREUBEL, M. HOBOLD, J. JESKE, F. RUTHE, P. G. JONES, *J. Organomet. Chem* **1997**, 529, 351.
- [54] P. E. BAIKE, E. O. FISCHER, O. S. MILLS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 1199.
- [55] R. B. WOODWARD, R. HOFFMANN, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781.
- [56] H. WILKENS, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **2000**.
- [57] a) R. SUSTMAN, *Pure Appl. Chem.* **1975**, 40, 569. b) R. SUSTMAN, H. TRILL, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 42, 4271. c) R. SUSTMAN, R. SCHUBERT, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 840.
- [58] I. FLEMMING, *Grenzorbitale und Reaktionen Organischer Verbindungen*, VCH-Weinheim 1990.
- [59] T. L. GILCHRIST, *Heterocyclic Chemistry*, Longman Scientific & Technical 1992, 93 ff..
- [60] S. HAUPTMANN, *Reaktion und Mechanismus in der Organischen Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart **1991**.
- [61] J. BASTIDE, O. HENRI-ROUSSEAU, *The Chemistry of the Carbon-Carbon-Triple Bond*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Bristol **1978**, 500 ff..
- [62] J. N. BRIDSON, S. B. COPP, M. J. SHRIVER, S. ZUH, M. J. ZAWOROTKO, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 1143.
- [63] A. OSTROWSKI, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1997**.
- [64] H. WILKENS, *Diplomarbeit*, Technische Universität Braunschweig **1996**.
- [65] C. NEUMANN, *Diplomarbeit*, Technische Universität Braunschweig **1998**.
- [66] U. ROHDE, *Diplomarbeit*, Technische Universität Braunschweig **1996**.
- [67] R. STREUBEL, C. NEUMANN, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 499; bzw. [20].
- [68] A. OSTROWSKI, J. JESKE, F. RUTHE, P. G. JONES, R. STREUBEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, 623, 1897.
- [69] U. ROHDE, F. RUTHE, P. G. JONES, R. STREUBEL, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 158-160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 37, 218-220.
- [70] R. STREUBEL, H. WILKENS, F. RUTHE, P. G. JONES, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 102.
- [71] F. MATHEY, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 997.

- [73] H. WILKENS, A. OSTROWSKI, J. JESKE, F. RUTHE, P. G. JONES, R. STREUBEL, *Organometallics* **1999**, *18*, 5627.
- [74] C. PETERS, F. TABELLION, M. SCHRÖDER, U. BERGSTRÄßER, F. PREUSS, M. REGITZ, *Synthesis*, **3**, **2000**, 417.
- [75] C. PETERS, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1999**.
- [76] A. MARINETI, F. MATHEY, J. FISCHER, A. MITSCHLER, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4484.
- [77] W. R. CROASMUN, R. M. K. CARLSON, *Two Dimensinola NMR-Spectroscopy*, VCH Weinheim 1994.
- [78] H. WILKENS, F. RUTHE, P. G. JONES, R. STREUBEL, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542.
- [79] F. H. ALLEN, O. KENNARD, D. G. WATSON, L. BRAMMER, A. ORPEN, R. TAYLOR, J. *Chem. Soc. Perkin. Trans II* **1987**, 51.
- [80] K. PITZER, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *70*, 2140.
- [81] R. S. MULLIKEN, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493.
- [82] K. B. DILLON, F. MATHEY, J. F. NIXON, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, 1998.
- [83] L. N. MARKOVSKII, V. D. ROMANENKO, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019.
- [84] T. E. GIER, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *31*, 663.
- [85] G. BECKER, G. GRESSER, W. UHL, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36B*, 16.
- [86] M. REGITZ, P. BINGER, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484.
- [87] a) G. BECKER, W. SCHWARZ, N. SEIDLER, M. WESTERHAUSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *72*, 612; b) HERRMAN/BRAUER: *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Hersg.: H. H. Karsch, Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [88] M. J. MAAH, J. F. NIXON, *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Hersg.: F. R. Hartley, Wiley, **1990**.
- [89] R. APPEL, M POPPE, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 53; b) M. POPPE, *Dissertation*, Universität Bonn, **1988**.
- [90] H. KRAFT, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2000**.
- [91] G. BECKER, W. SCHWARZ, N. SEIDLER, M. WESTERHAUSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 72.
- [92] G. BECKER, K. HÜBLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 405.

-
- [93] U. FLEISCHER, H. GRÜTZMACHER, U. KRÜGER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 302.
- [94] a) L. N. MARKOSKII, G. N. KOIDAN, A. P. MARCHENKO, V. D. ROMANENKO, M. I. POVOLOTSKII, A. M. PINCHUK, *Zh. Obshch. Kim.* **1989**, 59, 2133; b) J. GROBE, D. LE VAN, B. LÜTH, M. HEGEMANN, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2317; c) J. GROBE, D. LE VAN, T. GROßPIETSCH, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46B, 978.
- [95] K. HÜBLER, *Dissertation, Universität Stuttgart*, **1994**. b) H. BROMBACH, *Dissertation, Universität Bonn*, **1992**.
- [96] A. IGAU, H. GRÜTZMACHER, A. BACEIREDO, G. BERTRAND, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 303.
- [97] J. F. NIXON, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327 und darin zit. Lit..
- [98] M. REGITZ, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 91.
- [99] R. BECKER, G. GRESSER, W. UHL, *Z. Naturforsch. B*, 36, **1981**, 16; R. STREUBEL, Braunschweig, *persönliche Mitteilung*.
- [100] R. APPEL, A. WESTERHAUS, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 2159.
- [101] J. C. GUILLEMIN, T. JANATI, P. JUENOT, P. SYVIGNAC, J. M. DENIS, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 191; *Angew. Chem.* **1991**, 30, 196.
- [102] a) O. WAGNER, M. EHLE, M. REGITZ, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 225; b) M. WEBER, A. DE MEIJERE, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 138; c) H. MEMMESHEIMER, R. AL-DULAYYMI, M. S. BAIRD, T. WETTLING, M. REGITZ, *Synlett* **1991**, 433; M. Yoshifuji, Y. Kawai, M. Yasunami, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6891; M. EHLE, O. WAGNER, U. BERGSTRÄßER, M. REGITZ, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3429.
- [103] a) A. SCHÄFER, M. WEIDENBRUCH, W. SAAK, M. REGITZ, G. BERTRAND, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 776; b) M. WEIDENBRUCH, S. OSTHOFF, K. PETERS, H. G. VON SCHERING, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1433.
- [104] A. H. COWLEY, S. W. HALL, C. M. NUNN, J. M. POWER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 753.
- [105] E. NIECKE, D. BARION, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 459.
- [106] E. NIECKE, R. STREUBEL, M. NIEGER, D. STALKE, *Angew. Chem.*, 101, **1989**, 1708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1673.
- [107] D. BOURISSOU, Y. CANAC, M. I. COLLADO, A. BACEIREDO, G. BERTRAND, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 119, 2399.

- [108] D. BOURISSOU, Y. CANAC, H. GRONITZKA, C. J. MARSDEN, A. BACEIREDO, G. BERTRAND, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1479.
- [109] D. BOURISSOU, Y. CANAC, M. I. COLLADO, A. BACEIREDO, G. BERTRAND, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9923.
- [110] F. MERCIER, L. RICARD, F. MATHEY, M. REGITZ, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, *45*, 1305.
- [111] R. STREUBEL, N. TRAN HUY, L. RICARD, F. MATHEY, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1993**, *Vol. 77*, 229.
- [112] R. STREUBEL, L. ERNST, J. JESKE, P. G. JONES, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2113.
- [113] H. PUCKERT, J. GROBE, D. L. VAN, B. BROSCHE, M. HEGEMANN, B. KREBS, M. LÄGE, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 2.
- [114] a) J. GROBE, D. L. VAN, T. POHLMAYER, B. KREBS, O. CONRAD, E. DOBBERT, L. WERBER, *Organomet.* **1998**, *17*, 3383. b) J. GROBE, D. L. VAN, B. BROSCHE, M. HEGEMANN, B. LÜTH, G. BECKER, M. BÖHRINGER, E. O. WÜRTHWEIN, *J. Organometallic Chem.* **1997**, 529, 177.
- [115] F. E. HAHN, L. WITTENBECHER, D. L. VAN, R. FRÖHLICH, B. WIBBELING, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2307.
- [116] M. BAUDLER, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 492.
- [117] G. HECKMANN, G. BECKER, H. KRAFT, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, 667.
- [118a,b] W. RÖSCH, M. REGITZ, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 900; b) W. RÖSCH, M. REGITZ, *Synthesis* **1987**, 689.
- [119] C. PETERS, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1999**.
- [120] a) S. KRILL, M. REGITZ, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1996**, *105*, 99; b) V. CALIMAN, P. B. HITCHOCK, J. F. NIXON, N. SAKARYA, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1996**, *105*, 675.
- [121] S. M. F. ASMUS, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1999**.
- [122] a) R. APPEL, R. MOORS, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 567; M. REGITZ, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191; b) G. MÄRKEL, W. HÖBEL, H. KALLMÜNSER, U. L. ZIEGLER, B. NUBER, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *33*, 4421; c) E. LIDNER, C. T. SCHLENKER, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 464, C31; d) B. BURGHARDT, S. KRILL, Y. OKANO, W. ANDO, M. REGITZ, *Synlett* **1991**, *5*, 356.

-
- [123] S. E. D'ARBELOFF-WILSON, P. B. HITCHCOCK, S. KRILL, J. F. NIXON, L. NYULÁSZI, M. REGITZ, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4557.
- [124] A. MACK, G. RIEß, U. BERGSTRÄBER, M. REGITZ, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 587.
- [125] Y. KOBAYASHI, S. FUJINO, I. KUMADAKI, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2465; S. ITO, H. SUGIYAMA, M. YOSHIFUJI, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2781.
- [126] a) S. Krill, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1993**; b) S. RUF, A. MACK, J. STEINBACH, U. BERGSTRÄBER, M. REGITZ, *Synthesis* **2000**, *3*, 360.
- [127] A. DRANSFELD, L. NYULÁSZI, P. VON RAGUÉ SCHLEYER, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4413.
- [128] G. MÄRKL, S. DIETL, M. L. ZIEGLER, B. NUBER, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5867.
- [129] A. S. IONKIN, S. N. IGATÉVA, J. A. LITVINOV, V. A. NAUMOV, B. A. ARBUSOV, *Heteroat. Chem.* **1991**, *2*, 577.
- [130] J. F. NIXON, M. REGITZ, L. NYULÁSZI, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2363.
- [131] F. G. N. CLOKE, P. B. HITCHCOCK, J. F. NIXON, U. SCHIEMANN, J. D. WILSON, R. STREUBEL, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1659.
- [132] V. CALIMAN, P. B. HITCHCOCK, J. F. NIXON, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1661.
- [133] V. CALIMAN, P. B. HITCHCOCK, J. F. NIXON, *Heteroatom Chem.* **1998**, *9*, 1.
- [134] F. GEOFFREY, N. CLOKE, P. B. HITCHCOCK, P. HUNNABLE, J. F. NIXON, L. NYULÁSZI, E. NIECKE, V. THELEN, *Angew. Chem.* **1998**, *110* (8), 1139; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1083.
- [135] P. K. CLAUS in *Houben Weyl* **1990**, Bd. E 14b, 51 ff. und darin zit. Literatur.
- [136] C. GRUNDMANN in *Houben Weyl* **1985**, Bd. E 5b, 1554 ff. und darin zit. Literatur.
- [137] N. GHOST, R. TRAMBARLUO, W. GORDY, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 308.
- [138] J. K. TYLER, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1170.
- [139] S. M. BACHRACH, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 392.
- [140] A. MACK, B. BREIT, T. WETTLING, U. BERGSTRÄBER, S. LEININGER, M. REGITZ, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1337.
- [141] A.C. GAUMONT, J.-M. DENIS, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1413.
- [142] E. A. ISHMAEVA, I. I. PATSANOVSKY, V. D. ROMANENKO, L. N. MARKOVSKII, *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1990**, *49/50*, 289.

-
- [143] G. MÄRKL, W. HÖLZL, I. TRÖTSCH-SCHNALLER, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2693; b) W. SCHNUR, M. REGITZ, *Z. Naturforsch.* **1988**, B 43, 1285; c) W. SCHNUR, M. REGITZ, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3951.
- [144] A. M. CAMINADE, J. P. MAJORAL, R. MATHIEU, Y. Y. C. LAM KO, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 639.
- [145] R. STREUBEL, N. H. TRAN HUY, F. MATHEY, *Synthesis* **1993**, 763.
- [146] M. Hobbold, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1997**.
- [147] D. GUDAT, *NMR-Untersuchungen und Zuordnung des Wolframkomplexes 83*, Universität Bonn; unveröffentlicht.
- [148] M. JULINO, M. SLANY, U. BERGSTRÄßER, F. MERCIER, F. MATHEY, M. REGITZ, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 991..
- [149] R. STREUBEL, L. ERNST, J. JESKE, P. G. JONES, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2113.
- [150] M. Slany, *Dissertation*, Kaiserslautern 1994.
- [151] H. M. SCHIEBEL, *MS-Untersuchungen des Wolframkomplexes 83*, Universität Braunschweig und Bremen; unveröffentlicht.
- [152]
- [153] A. MARINETTI, F. MATHEY, J. FISCHER, A. MITSCHLER, *Nouv. J. Chim.* **1984**, 8, 453.
- [154] B. WANG, C. H. LAKE, K. LAMMERTSMA, *Organometallics* **1997**, 16, 4145.
- [155] R. STREUBEL, H. WILKENS, P. G. JONES, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3997.
- [156] H. WILKENS, F. RUTHE, P. G. JONES, R. STREUBEL, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1529.
- [157] a) D. D. PERRIN, W. L. F. ARMAREGO, D. R. PERRI, *Purification of Laboratory chemicals*, Pergamon Press 1966; b) D. D. PERRIN, W. L. F. ARMAREGO, *Purification of Laboratory chemicals (Fourth Edition)*, Butterworth Heinemann 1998; c) AUTORENKOLLEKTIV, *Organikum*, VEB Dt. Verlag der Wissenschaft, Berlin 1972.
- [158] P. MÜLLER, N. PAUTEX, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 55.
- [159] a) H. SCHUMANN, L. RÖSCH, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, 257; b) H. SCHUMANN, L. RÖSCH, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 854; c) H. SCHUMANN, R. FISCHER, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 88, C13-C16; d) G. BECKER, W. HÖLDERICH, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2484; e) J. F. NIXON, Brighton, persönliche Mitteilung.
- [160] a) R. APPEL, M. POPPE, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 53; b) R. STREUBEL, Braunschweig persönliche Mitteilung.

